

T H E S E S
présentées
A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE NANCY

Pour obtenir le grade

DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

M. ANDRE ROYNETTE

Tome I

1ère THESE, - CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA FUSION
PASSAGERE DES CHARBONS LORRAINS

2ème THESE, - PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

1957

Présidents

MM. GUERIN
LONGCHAMBON

Examineurs

AUBRY
BARRIOL
BOLFA
MOUSSU représentant
SABATIER

T H E S I S

by

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE MONTREAL

Pour obtenir le grade

DE DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

par

M. ANDRÉ MATHIEU

1914

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA
PASSAGE DES CHARGES ELECTRIQUES

THESE

DE DOCTEUR

M. GUERIN
LONGUEVILLE

Président

Examinateur

ALPH. J. B.
J. B. L.
J. B. L.
J. B. L.
J. B. L.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547426_0017

T H E S E S

présentées devant
la FACULTE des SCIENCES de NANCY
pour obtenir le grade de

Docteur ès Sciences Physiques

par

Monsieur André R O Y N E T T E

Licencié ès Sciences Physiques
Licencié ès Sciences Mathématiques
Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure
des Industries Chimiques
Démissionnaire des Ecoles des Mines
de SAINT-ETIENNE et de NANCY

—oOo—

1ère Thèse : CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA FUSION PASSAGERE
DES CHARBONS LORRAINS.

2ème Thèse : Propositions données par la Faculté :
APPLICATIONS ANALYTIQUES DE LA SPECTROSCOPIE
INFRA-ROUGE.

—oOo—

Soutenues le 18 JUIN 1957 devant la Commission d'Examen

Présidents : MM. GUERIN
LONGCHAMBON

Examineurs : MM. AUBRY
BARRIOL
BOLFA
MOUSSU représentant M. SABATIER



UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

DOYEN : M. URION

ASSESEUR : M. ECHEVIN

DOYENS HONORAIRES : MM. HUSSON, CORNUBERT,
DELSARTE

PROFESSEURS HONORAIRES : MM. DARMOIS E., GUTTON, CROZE, DARMOIS G.,
RAYBAUD, FALLOT, LAFITTE, LERAY, HUSSON, DONZELOT, JOLY, LAPORTE,
EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, SCHWARTZ, DIEUDONNE, DE MALLEMAN.

MAITRES DE CONFERENCES HONORAIRES : MM. RAUX, LIENHART.

Professeurs :

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie	MM. ECHEVIN	Botanique
CORNUBERT	Chimie organique	WAHL	Chimie org.indust.
CHEVALLIER	Physique	BARRIOL	Chimie théorique
URION	Chimie biologique	OLMER	Physique appliquée
DELSARTE	Analyse supérieure	BIZETTE	Physique
REMY	Zoologie	GUILLIEN	Electronique
ROUBAULT	Géologie	GIBERT	Génie chimique
LETORT	Chimie minérale	HERVE	Calcul diff. et intégral
GUERIN	Chimie industrielle	LEGRAS	Mécanique rationnelle
DODE	Chimie phys. et électroch.	CHAPELLE	Physique
VEILLET	Biologie animale	DAVID	Chimie biologique
GAUTHIER	Mathématiques appliquées		

Maîtres de Conférences :

MM. WERNER	Botanique	MM. NICLAUSE	Génie chimique
AUBRY	Chimie	GARNIER	Agronomie
BOLFA	Minéralogie	BRUHAT	Math. générales
BESSON	Chimie minérale	COPPENS	Radiogéologie
FAIVRE	Physique de l'état mét.	DUVAL	Chimie
FRUHLING	Radiotechnique	SADRAN	Géochimie
GAYET	Physiologie	CHAPON	Chimie biologique
COMOLET	Mécanique physique	HADNI	Physique
MANDENOT	Phytopathologie	Mme ROIZEN	Physique
LIONS	M. M. P.	M. HILLY	Géologie de la Lorraine

Secrétaire : M. LAPOINTE

A la mémoire de :

Maurice CAILLET

Ingénieur en Chef au Groupe de PETITE ROSSELLE

Houillères du Bassin de Lorraine

Edgar SCHWARZ

Ingénieur Principal au Groupe des INDUSTRIES DE LA HOUILLE

Houillères du Bassin de Lorraine

Directeur du Laboratoire Central des charbons
de MARIENAU

qui est à l'origine de ces travaux.

A

Monsieur le Professeur Louis LONGCHAMBON

Avec toute la reconnaissance que je dois
respectueusement à un grand patron.

A

Monsieur le Directeur Général SABATIER

En remerciement de la confiance qu'il a
bien voulu nous accorder pour poursuivre
ce travail.

Pour ma femme Yolande CAILLET

en reconnaissance de l'affection et de l'aide dont
elle m'a entouré dans ce travail.

Pour mes parents

qui ont su me diriger vers une carrière scientifique.

A ma fille Béatrice

Je tiens particulièrement à remercier :

Monsieur le Professeur BOLFA

à qui je dois une aide appréciable

Messieurs les Professeurs AUBRY, BARRIOL et GUERIN

qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury.

Messieurs les Ingénieurs DERUELLE, MOUSSU, SCHULLER

et TELLIER qui m'ont utilement conseillé.

Messieurs MENAERT et PYNNAERT qui ont construit

les appareils nécessaires et m'ont aidé à mener les nombreux

essais qui ont permis d'asseoir une théorie micellaire sur

une large base expérimentale.

ERRATA

Toutes les chaleurs ont été indiquées par erreur de copie en Kcal, les compter en calories

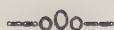
Pages	Paragraphes	Lignes	
17	7	3	donnée
20	1	3	deux flambants gras A
37	7	6	chaleur absorbée: $2,9/4,19=0,693$
45			les masses du tableau sont de l'ordre de 2g (absence de virgules)
79			à la 1ère équation. signe + au 2ème membre.
90			dans $R_h(0)$ signe + dans la parenthèse
102		2	numérateur de C
116		5	équation (23), le signe = est après le premier monome
118	2	1	l'abscisse de l'asymptote est <u>toujours</u> négative
136			16 ème énoncé : admet <u>un</u> point d'inflexion
149		8	la droite à l'infini des plans contenant les paraboles

ERRATA

Toutes les valeurs ont été indiquées par erreur de copie en Kcal, les
comptes en calories

Pages	Paragraphe	Pages	Données
17		3	données
20		3	données et données graphiques
37		6	données et données: 2, 944, 19=0, 601
7			données et données: 2, 944, 19=0, 601
79			données et données: 2, 944, 19=0, 601
90			données et données: 2, 944, 19=0, 601
101		2	données et données: 2, 944, 19=0, 601
116		2	données et données: 2, 944, 19=0, 601
118		2	données et données: 2, 944, 19=0, 601
136			données et données: 2, 944, 19=0, 601
140			données et données: 2, 944, 19=0, 601

PREMIERE THESE



CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA
FUSION PASSAGERE DES
CHARBONS LORRAINS

Chapitre Premier

— o o —

- La pseudo-fusion des charbons -

— o o —

Les premiers travaux sur la houille naissent avec le début de la civilisation industrielle au commencement du XIX^{ème} siècle. C'est Regnault le premier qui établit une classification des houilles (1) où nous devons noter que les charbons à coke ont une teneur en hydrogène (5,5 à 4,5 %) supérieure à celle des autres charbons. Nous verrons au cours de ce travail que cela correspond à ce qui sera appelé "l'hydrogène cokéfiant". Les méthodes expérimentales utilisées à cette époque sont surtout le pouvoir calorifique, l'analyse chimique élémentaire et la teneur en matières volatiles.

SEYLER cherche alors une relation entre cette teneur et la composition élémentaire du charbon (2) et HILT énonce sa loi : "la teneur en matières volatiles décroît quand la profondeur du gisement croît" (3).

C'est un Ingénieur au Corps des Mines, Etienne AUDIBERT qui le premier a dégagé la notion de la fusion de la houille en 1925. Dans un compte rendu à l'Académie des Sciences (4), il signale que, premièrement, le début de la transformation pyrogénée est inférieur au début de la fusion, deuxièmement, tous les charbons fondent pourvu que l'on choisisse une loi de chauffe suffisamment rapide.

Comme nous le verrons de notre côté, nous avons réussi à créer la fusion pour tous les charbons lorrains par une méthode différente mais qui se raccordera par son interprétation parfaitement à la technique d'Audibert et qu'effectivement il existe 200° d'écart entre le début de la transformation pyrogénée et la fusion proprement dite.

Citons un extrait de ce compte-rendu :

" Quand le chauffage est très rapide, la pyrogénéation qui se produit avant la fusion est négligeable, toutes les houilles fondent alors parce qu'elles contiennent toutes une proportion suffisante d'éléments fusibles. Quand au contraire, le chauffage est lent, l'effet de la pyrogénéation antérieure à la fusion devient sensible, le point de début de fusion s'élève progressivement sous l'action du chauffage, et la houille fond ou ne fond pas selon que cette élévation est moins ou plus rapide que l'élévation réelle de la température."

Quand le lecteur aura pris connaissance de cette thèse, qu'il veuille bien se rappeler cette citation.

Parallèlement, c'est un autre Ingénieur français, Claude ARNU, qui met en évidence ce qui sera appelé "l'effet ARNU" : au cours de la fusion passagère toutes les houilles se contractent, certaines ensuite gonflent plus ou moins, et selon l'importance de ce gonflement on peut juger de l'aptitude d'un charbon à la cokéfaction. Le 15 Avril 1933, ARNU signale (5) la dégradation des charbons à coke trop longtemps stockés à l'air.

C'est justement en réfléchissant sur cet effet de l'oxygène que nous avons mis au point une technique expérimentale oblitérant la fusion de la houille alors que nous l'avions créée ou amplifiée par une autre méthode.

Puisque la houille fond elle se comporte dans une zone de température donnée comme un liquide visqueux, c'est GIESELER qui inventa un appareil destiné à mesurer cette plasticité (6) en 1934.

Méthode habituelle aux Minéralogistes l'analyse thermique différentielle avait été essayée plusieurs fois sans succès en 1914 (7) elle a été reprise récemment par de nombreux auteurs (8, 9, 10).

Outre l'effet endothermique du départ de l'eau, on a ainsi trouvé que la fusion passagère était accompagnée également d'une endothermicité, exactement comme dans le cas d'une fusion classique.

Le Professeur Louis LONGCHAMBON établit un peu avant la guerre (11) que la houille présentait entre 80 et 150° une anomalie de dilatation constituant une diminution de la dilatation et parfois une contraction. Etudiant alors cette propriété des charbons, il met en évidence (12) qu'elle est en relation avec l'eau de constitution de charbons et émet l'idée que la houille est un corps colloïdal.

Cette hypothèse d'une structure micellaire de la houille avait été précédemment imaginée en 1934 par KREULEN (13). Pour lui la houille était formée de micelles circulaires toutes en contact. Dans les espaces vides laissés entre les disques jointifs se trouvait une sorte de produit mal défini mais qui se liquéfiait au moment de la fusion passagère, c'était les fameux "bitumes" qui une fois liquides jouaient le rôle d'un lubrifiant entre les micelles selon un modèle dû à HOPPLER (14).

Après les travaux de LONGCHAMBON qui mettent en évidence cette structure micellaire, il faut noter en 1943 le modèle de RILEY (15) où les micelles sont lamellaires et forment ainsi des empilements, chacun de ces empilements étant un "cristallite". Selon leur importance ces empilements seraient ou ne seraient pas solubles dans la pyridine. Les plus petits cristallites fonderaient et serviraient de lubrifiant. Malheureusement, les diamètres ainsi calculés sont considérablement différents de ceux mesurés par d'autres auteurs.

En effet, par des méthodes autres que la technique de la radiographie, on a pu effectivement mesurer ces micelles. En particulier, c'est le travail de BANGHAM (16) qui suppose ces micelles sphériques d'un diamètre de 230 à 2 500 angstroms en partant de la chaleur de mouillage par le méthanol.

Malheureusement pour cette théorie, tout essai fait pour isoler ces bitumes auxquels on attribuait le don de cokéfaction, aboutissait à un échec. VAN KREVELEN a pu ainsi écrire dans son ouvrage "Coal Science" (17).

" Pratiquement toutes les recherches menées dans les dix dernières années ont établi que la formation du coke ne correspond pas à l'agglutination d'une matière inerte par un ciment, mais que c'est le système dans sa totalité qui fait

preuve de propriétés cokéfiantes. Pour cette raison, il serait en principe inexact de considérer une fraction définie comme responsable du pouvoir cokéfiant des houilles."

C'est alors que face à cette représentation colloïdale de la houille, ces derniers temps, les recherches ont porté sur le charbon considéré comme formé d'une grosse molécule organique et les travaux de VAN KREVELEN et de ses coéquipiers ont permis d'établir que :

- 1°/- la molécule de charbon était en majeure partie formée de cycles aromatiques (VAN KREVELEN et CHERMIN (18))
- 2°/- ce sont les noyaux aromatiques qui donnent le coke (19) alors que les groupes aliphatiques forment l'essentiel de matières volatiles -
- 3°/- la surface des noyaux aromatiques varie avec la teneur en carbone selon la formule (20) :

$$S = \frac{380}{100 - c} (\text{angstroems})^2$$

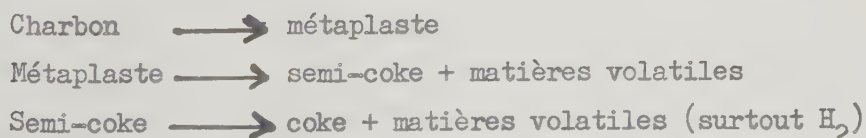
Ce qui est important de noter c'est que cette formule est en accord avec les mesures faites par HIRSCH aux Rayons X (21) qui montre que les dimensions des groupes cycliques varient dans la vitrinité de 7 à 16 angstroems, alors que la distance entre ces cycles a une valeur moyenne de 3,5. Or, nous montrerons à la fin de cette étude que pour les charbons lorrains les micelles aromatiques ont des dimensions variant de 2,8 à 7 fois leur distance, c'est-à-dire en prenant pour distance la valeur 3,5 :

$$\begin{aligned} 2,8 \times 3,5 &= 9,8 \quad \text{angstroems} \\ 7 \times 3,5 &= 24,5 \quad \text{angstroems} \end{aligned}$$

ce qui ne sera pas un si mauvais accord.

En considérant le charbon comme une molécule complexe organique on a pu en faire la spectrographie en infra-rouge suivant des techniques que nous n'avons pas besoin de décrire ici. Ce qui nous intéresse ce sont surtout les résultats, en dehors de divers groupements fonctionnels, retenons simplement : que CANNON et SUTHERLAND (22) ont mis en évidence l'existence de chaînes aliphatiques et d'autres auteurs de groupes polycycliques (23 à 27), et c'est ainsi que le charbon a pu être considéré comme formé par des cycles aromatiques et des liaisons aliphatiques (28).

Dans ces conditions la cokéfaction serait représentée par 3 réactions successives (29) :



(le métaplaste devant correspondre à un milieu qui est dans ce mécanisme mal défini et auquel on attribue la plasticité et le gonflement du produit).

Récemment GEORGIADIS (30) a tenté d'orienter ces réactions en jouant sur des catalyseurs (chlorure d'aluminium, oxyde de zinc) surtout dans le but d'obtenir pour l'usine de Mazingarbe des matières volatiles de constitution bien déterminée.

A ce sujet, il faut noter la réalisation de VAN KREVELEN et de ses assistants (31) sur des extraits de brai où ils ont trouvé des allures de courbes dilatométriques que nous verrons avec le volumètre LONGCHAMBON, et en réalisant ce qu'ils ont appelé un "analogue chimique" (32) à partir de 5 parties de novolaque, 1 partie de 2-2 azodiisobutyronitril et 1 partie d'hexaméthylène - tétramine, ils ont obtenu un effet ARNU entre 70 et 110°C.

Quant à la réaction de décomposition du métaplaste diverses techniques ont permis de montrer que du point de vue cinétique elle était du 1er ordre. Citons à ce sujet VAN KREVELEN (33), BOYER en utilisant la thermobalance (34), FITZGERALD (35) en utilisant le plastomètre GIESELER à température constante après avoir atteint le maximum, ce dernier a trouvé que l'énergie d'activation était de 50 kcal/mole.

Dès lors la Science du charbon s'est trouvée placée devant une dualité de conceptions : considérer le charbon ou bien comme une macromolécule organique continue, ou bien comme un ensemble discontinu de micelles en suspension dans une matière jamais isolée appelée traditionnellement "bitumes", mais la conception de la continuité faisait appel à un métaplaste non moins mystérieux. Et pourtant chacune de ces optiques de la pseudo-fusion avait des bases expérimentales indiscutables.

C'est à cette époque (Mai 1955) que les Houillères du Bassin de Lorraine, désireuses de mieux connaître la fusion passagère responsable en grande partie des propriétés techniques du coke, ont confié à l'Institut de Minéralogie de Nancy la recherche fondamentale du mécanisme de la pseudo-fusion de la houille. Ceci après avoir remarqué que l'hypothèse colloïdale du Professeur LONGCHAMBON était liée à l'eau de constitution des charbons lorrains (SCHWARZ - 36).

Ce qui nous a paru de suite intéressant était d'utiliser un paramètre jusqu'ici bien négligé : l'action de la pression sur la fusion passagère. De plus alors que l'on avait bien remarqué depuis ARNU que les charbons étaient sensibles à l'oxygène de l'air, nul -sauf un travail effectué aux Houillères du Bassin d'Aquitaine, qui n'a pas été publié mais a conduit à un brevet (37)- n'a songé à étudier systématiquement l'action des métalloïdes analogues sur le charbon. Pourtant il est bien connu (38) que le Soufre réagit sur les produits organiques (phénol et pyridine à 150°, naphthalène à 230° : préparation de H₂S), que le Sélénium (39) réagit sur les huiles minérales à 300°, et que le tellure (40) se combine avec l'hydrogène à 600°, or, nous verrons que ces températures sont justement celles repérées sur le charbon pour ces trois métalloïdes.

Chapitre Deuxième

—oOo—

- Evolution de l'effet ARNU par action de la pression -

—oOo—

A. - DESCRIPTION DU VOLUMETRE LONGCHAMBON

Le laboratoire s'est équipé des appareils classiques pour l'étude des charbons : dilatomètre ARNU, dilatomètre à charbons CHEVENARD, dilatomètre différentiel, thermobalance, four à matières volatiles, plastomètre GIESELER, analyseur thermique différentiel.

Nous apportons en outre un appareil que nous avons baptisé le volumètre LONGCHAMBON.

Cet appareil est destiné à mesurer les variations de volume d'une masse connue de charbon en fonction de la température variant dans l'intervalle correspondant au phénomène de la fusion passagère. Il se distingue des dilatomètres du type ARNU, en introduisant un paramètre laissé au choix de l'expérimentateur, à savoir la pression appliquée sur le charbon au cours de l'essai. On utilise non pas du charbon broyé au tamis 80 mais un charbon de granulométrie industrielle à savoir des grains d'environ 2 mm.

1°/- Le Tube Laboratoire - (Graphique 1 page 15)

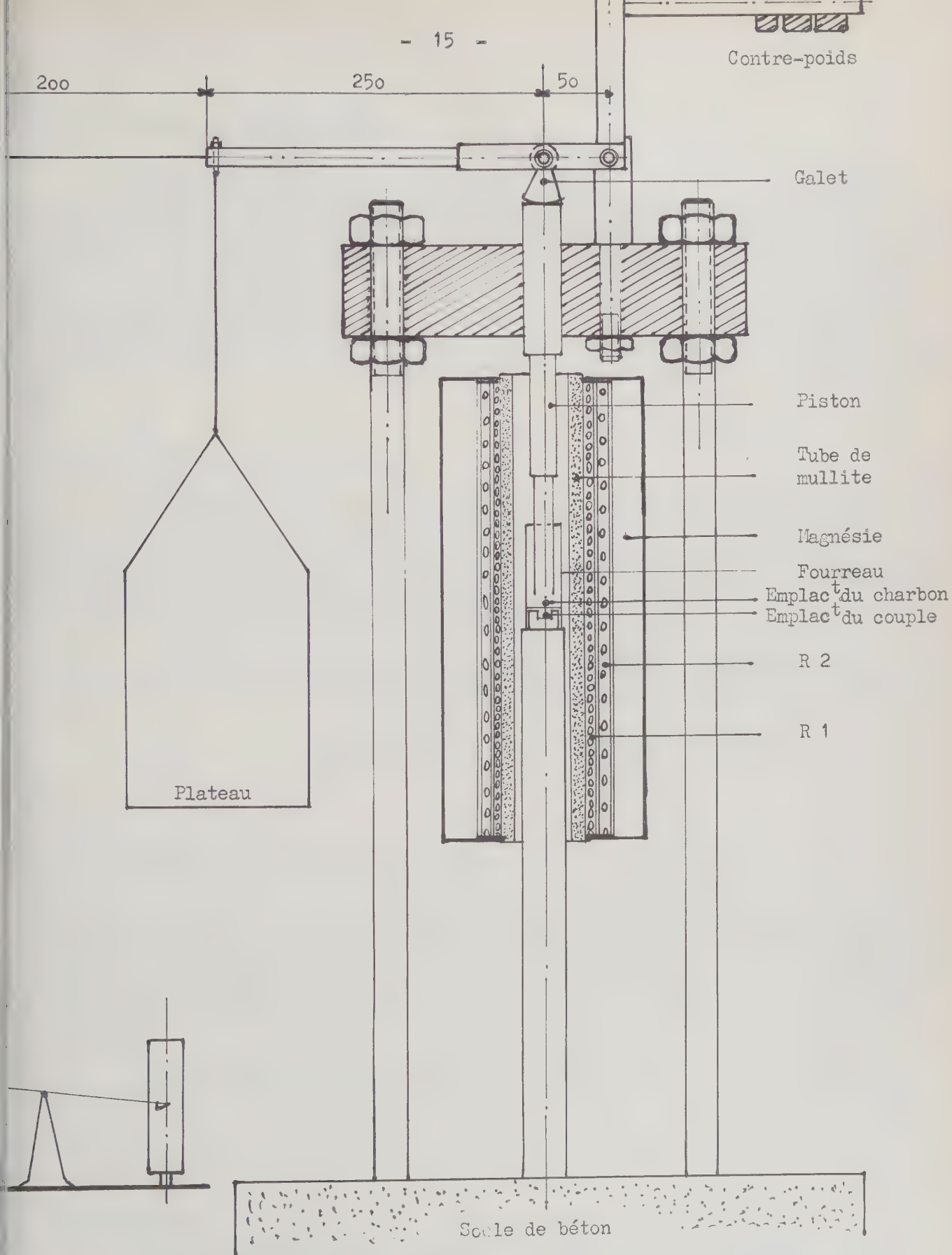
La masse de charbon à essayer est placée dans un fourreau de 14 mm de diamètre intérieur. Le volume occupé est limité vers le bas par un piston fixe et vers le haut par un piston mobile.

Ce dernier a 30 mm de diamètre pour la partie glissant dans le guide et 12 mm pour la partie pénétrant dans le fourreau, ce qui laisse une libre évacuation des matières volatiles et évite tout collage piston-fourreau par l'effet des goudrons.

Le charbon est isolé des deux pistons par deux pastilles de graphite. Celles-ci ont 5 mm d'épaisseur et rigoureusement le diamètre intérieur du fourreau : elles sont destinées à éviter que le charbon plastique ne glisse entre le fourreau et les pistons. Comme elles sont à la même température que le charbon, les goudrons ne restent pas sur elles et ne les empêchent pas de suivre les variations de volume du charbon. Le choix s'est porté sur le graphite pour 3 raisons :

- 1°)- Il est poreux donc laisse passer les matières volatiles sans que l'on risque de voir le piston enregistrer la fluctuation de pression des gaz libérés en plus de la variation de volume.
- 2°)- Il est suffisamment résistant pour ne pas s'incurver à chaud et venir se coïncider entre le piston et le tube.
- 3°)- Il est lubrifiant donc n'offre qu'une minime résistance de frottement pendant les déplacements.

Après essai, il suffit de soulever le piston supérieur puis de retirer le fourreau pour récupérer la pastille de semi-coke, sur laquelle on pourra faire tous les essais voulus.



- VOLUMETRE LONGCHAMBON -

2°/- Repérage de la Température -

Comme il est impossible de relever la température au sein de la masse de charbon sans risquer d'en affecter les variations de volume et que de plus on ne pourrait pas récupérer la pastille de semi-coke entière, la soudure chaude du couple est logée dans une cavité ménagée à cet effet sur la partie supérieure du piston fixe et à l'intérieur du fourreau. Le couple est en fer-constantan, type le plus sensible dans la zone 400-500°C. Un étalonnage préalable obtenu en comparant les indications données par ce couple et un autre dont la soudure chaude est placée au centre du fourreau rempli de pastilles, permet de passer de la température indiquée par le pyromètre à celle régnant effectivement au coeur de la masse de charbon.

3°/- Réalisation de la pression -

La liaison mobile et sans frottement entre le balancier supportant le plateau et le piston est réalisée par le roulement d'un galet. Trois contre-poids en plomb et de masses différentes permettent d'équilibrer le balancier, le galet et le plateau. De cette façon s'il n'y a pas de poids sur le plateau seul le piston appuie sur le charbon (il n'a pas été possible de supprimer cette charge sans risquer d'introduire les forces de frottement d'un mécanisme compliqué).

Le poids du piston étant de 1,1 kg, le coefficient d'amplification du balancier étant 6, si M est le poids placé sur le plateau en kg, la pression exercée est :

$$\frac{6 M + 1,1}{\pi (0,7)^2} \quad \text{soit } 3,9 M + 0,7 \text{ kg/cm}^2$$

4°/- La mesure des variations de volume -

Le balancier est prolongé par un bras donnant à son extrémité un coefficient d'amplification de 10. A l'extrémité de ce bras est fixée une chaînette attachée à sa partie inférieure à un levier portant un stylet inscripteur. Par la position du point de fixation de la chaînette sur le levier, l'amplification peut encore être multipliée de 1 à 5. Le tambour portant le papier est entraîné par une rotation uniforme de 1 tour/52 minutes.

Pour l'amplification 10, un déplacement de 1 cm sur le tambour correspond à une variation absolue de volume de :

$$0,1 \cdot \pi \cdot (0,7)^2 \quad \text{soit } 0,154 \text{ cm}^3.$$

5°/- Le Four -

Tout ce système étant en place une fois pour toutes, le problème s'est posé d'atteindre rapidement la température de 350° pour que le charbon ne soit pas

modifié avant l'essai proprement dit par des séjours trop longs à des températures inférieures à celles du domaine de la fusion passagère, puis de réguler à 2,5 °/minute (dans le dilatomètre ARNU, ce problème n'existe pas puisque le dilatomètre proprement dit contenant le charbon n'est plongé dans le four que quand ce dernier a atteint la température de l'essai). (Graphique 2 page 18).

Deux résistances de respectivement 7,1 et 12 ohms sont bobinées sur tube de mullite, séparées par une feuille d'amiante et noyées dans un ciment réfractaire, la plus petite résistance destinée au préchauffage étant à l'extérieur de l'autre, afin de porter l'ensemble à la température choisie. Le calorifuge est de la magnésie.

Au cours du chauffage de la température ambiante à 350° la résistance de 7,1 ohms est connectée seule directement sur 110 volts alternatifs (position 1) (Graphique 3 page 18) donc développe une puissance de 1.700 watts. Dans ces conditions il faut 8 minutes pour atteindre 100° et à partir de ce moment 7 minutes seulement pour atteindre 350° dans le tube laboratoire (ceci après avoir coupé le chauffage au bout de 12 minutes pour permettre au four d'arriver par inertie à 350° à la vitesse de 2°5/minute).

C'est à ce moment que le système de régulation est déclenché (position 2). Dès lors les deux résistances sont branchées en série sur le secondaire d'un auto-transformateur fournissant un voltage variable grâce à l'entraînement par un micro-moteur synchrone à 1 tour/h muni d'une came. La tension utilisée au départ est de 87 volts soit 395 watts dégagés, et à la fin de 122 volts soit 770 watts.

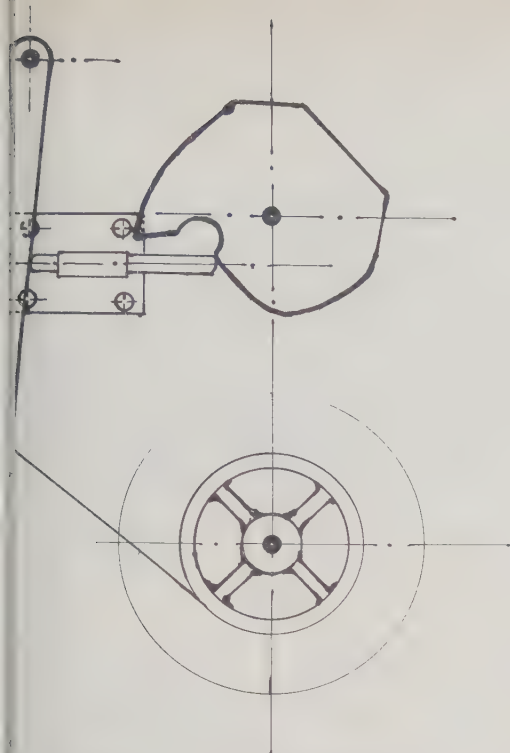
Trois lampes A, B et R au néon complètent le montage et permettent de détecter immédiatement les pannes.

6°/- Régulation -

Le moteur synchrone (M) à 1 tour/h entraîne une came taillée dans du plexiglas. Le Graphique 4 (page 18) indique clairement le mode de transmission du mouvement.

Il faut insister dès maintenant sur le fait que cet appareil se distingue des autres dilatomètres classiques par la raison qu'on ne cherche pas ici à imposer une loi de chauffe donnée, mais à fournir à la masse de charbon en évolution un apport calorifique constant (tel que 4 grammes de graphite dans le fourreau voient leur température s'élever de 2,5 degrés par minute). L'allure de la came se rapproche donc d'une spirale d'Archimède (mais les essais d'étalonnage ont montré qu'il a fallu la retailler en certains endroits).

Considérons un élément de volume dans un gâteau enfourné en cokerie; il reçoit au moment où il est atteint par la zone plastique une quantité de chaleur imposée par ses distances aux piédroits, à la sole et à la voûte, et par les températures de ceux-ci.



Système d'entraînement de
l'autotransformateur
GRAPHIQUE 4

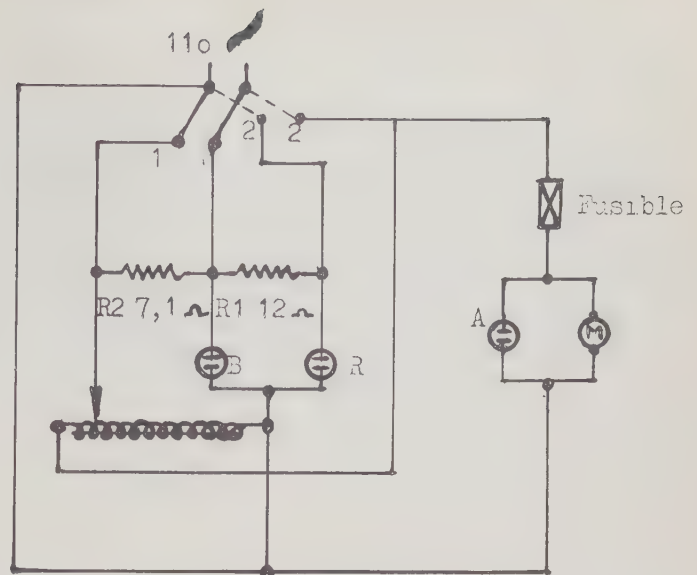
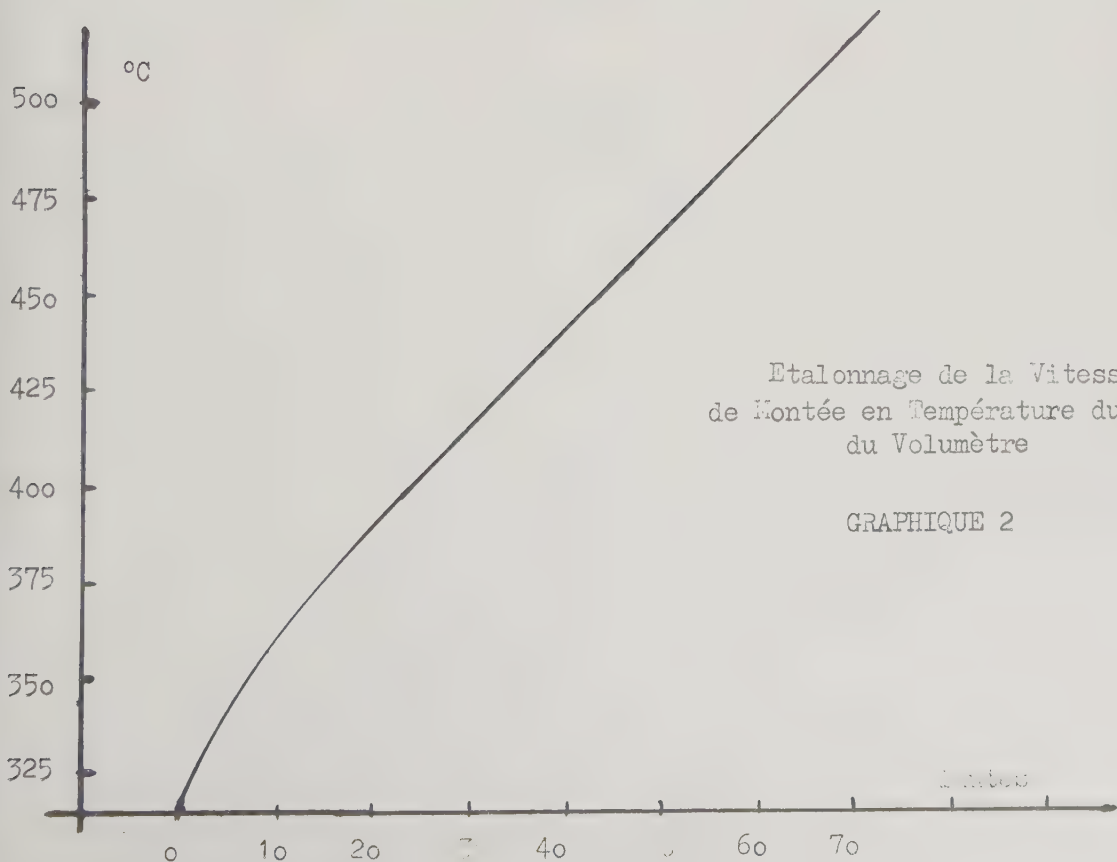


Schéma du montage électrique
GRAPHIQUE 5



Etalonnage de la Vitesse
de Montée en Température du Four
du Volumètre
GRAPHIQUE 2

La température de cet élément de volume évoluera donc selon une loi complexe qu'il est un peu hardi de ramener à une simple relation linéaire comme on le fait par habitude depuis les premiers dilatomètres. Ce qui donne la raison du choix pour le volumètre LONGCHAMBON d'une régulation du débit de calories et non pas d'une loi de chauffe bien arbitraire. Cependant pour que l'on puisse comparer les résultats obtenus sous pression avec ceux des dilatomètres classiques, on s'est rapproché d'eux en choisissant le débit pour élever de 2,5 degrés par minute la température d'une masse de 4 g de graphite qui n'est pas le siège de phénomène calorifique dans la zone de la fusion passagère des charbons.

B.- COMPARAISON DES RESULTATS FOURNIS PAR LE VOLUMETRE LONGCHAMBON
ET PAR LES DILATOMETRES CLASSIQUES

Les essais ont porté sur huit charbons, à savoir flambants secs (Faulquemont et La Houve), deux charbons gras Wendel III intéressants parce que très gonflants, deux flambants Gras B (Saint-Charles et Sainte-Fontaine), un flambant gras (Freyding), et un Wendel.

Quatre courbes ont été tracées pour chaque charbon (Graphiques 5 à 12, pages 21 et 22) : dilatomètre Arnu, dilatomètre Chévenard, volumètre Longchambon, sous 6,8 et 17,8 kg/cm².

Pour grouper ces 4 courbes sur un même graphique, il convient de remarquer que le charbon dans le fourreau forme une pastille de 1,5 cm de hauteur environ, c'est-à-dire qu'avec l'amplification 10, une variation de 1 cm sur le tambour correspond grosso-modo à une dilatation de 6,7 % des autres dilatomètres. C'est en tenant compte de cette approximation que les graphiques 5 à 12 ont été tracés. Il s'agit donc de comparer des ordres de grandeur.

Mais dès maintenant nous pouvons énoncer :

Premier résultat expérimental :

La température du début de contraction pour un charbon donné est pratiquement indépendante de son mode d'enregistrement, et en particulier de la pression appliquée.

Deuxième résultat expérimental :

En opérant sous pression on peut abaisser de 20 degrés la température du début de gonflement.

Troisième résultat expérimental :

Les courbes de contraction quand elles sont régulières sont parallèles pour un charbon donné.

Nous entendons par le qualificatif "régulières" les courbes de contraction dont le rayon de courbure varie de façon continue.

Par exemple la courbe du La Houve sous 17,8 kg/cm² n'est pas de ce type.

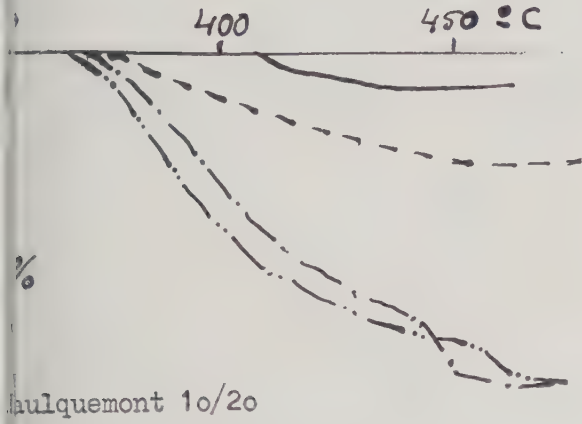
Par contre on se rend facilement compte que ce qui se passe au delà du maximum de contraction nécessite d'autres séries d'essais.

Dil. ARNU

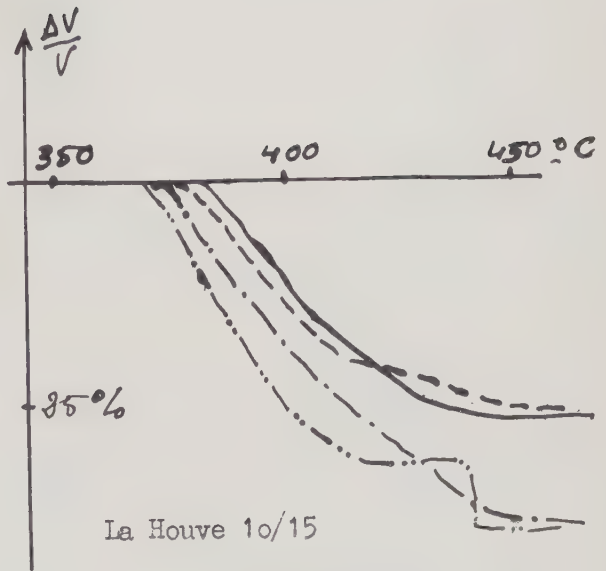
Dil. CHEVENARD

6,8 kg/cm²

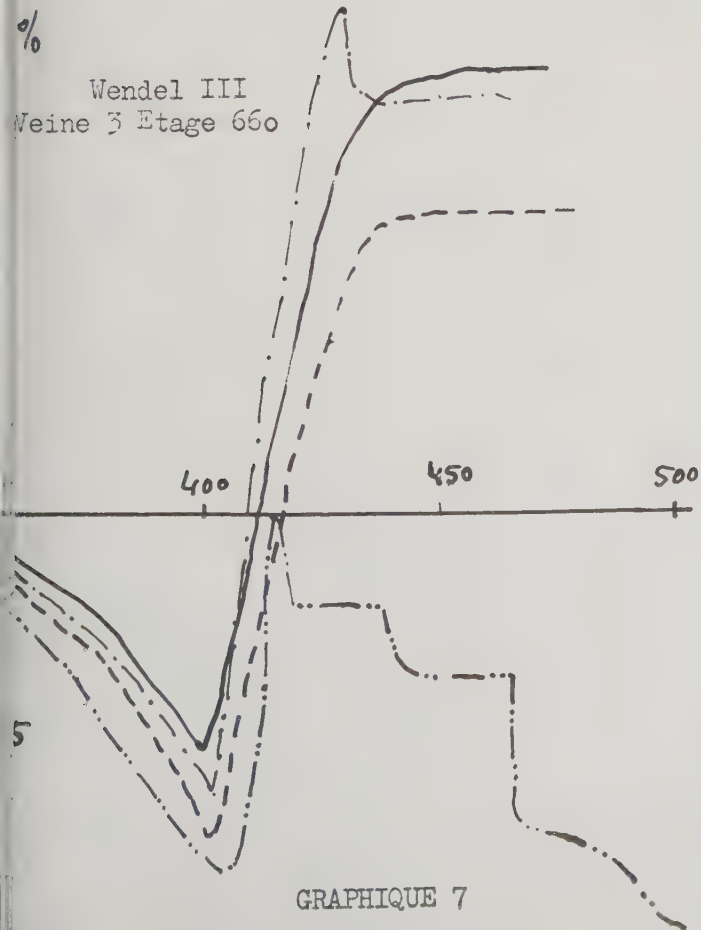
17,8 kg/cm²



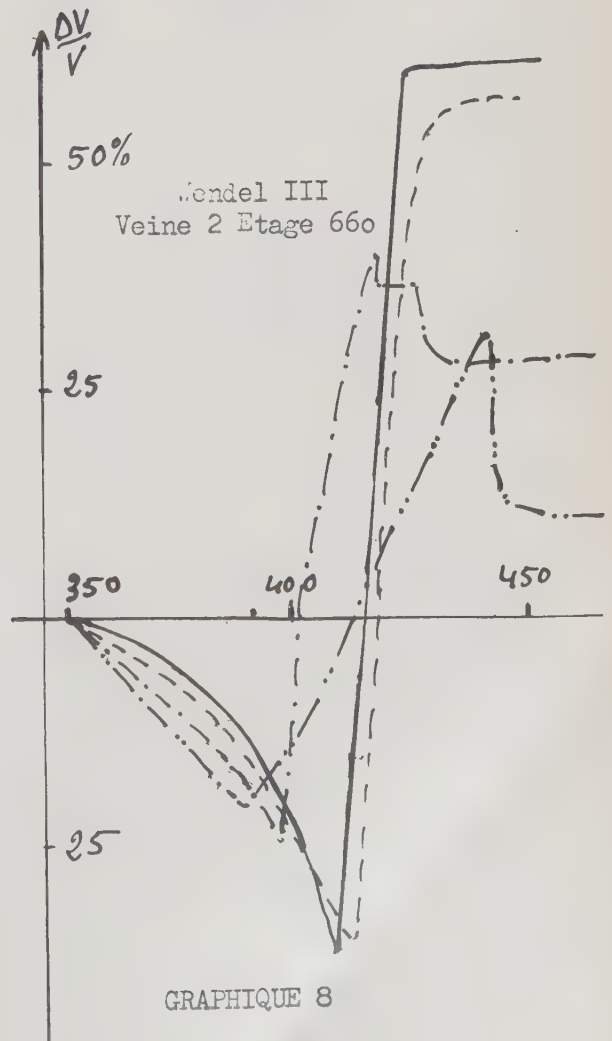
GRAPHIQUE 5



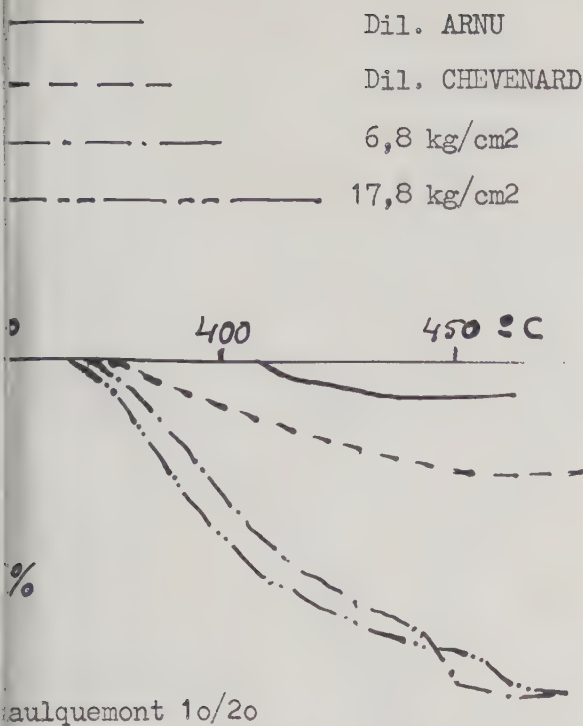
GRAPHIQUE 6



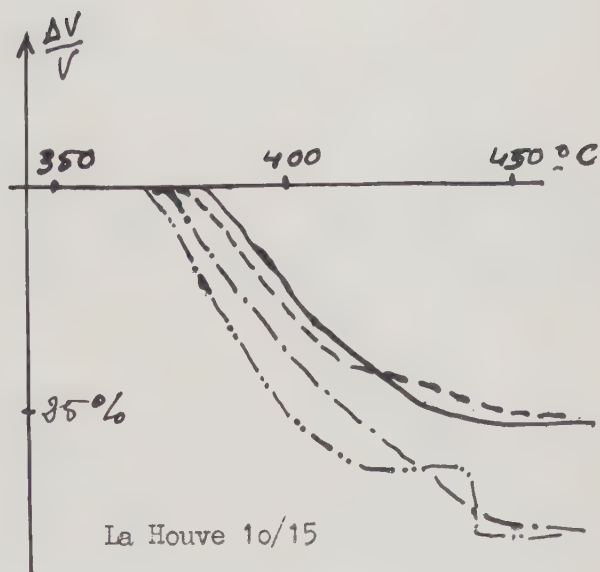
GRAPHIQUE 7



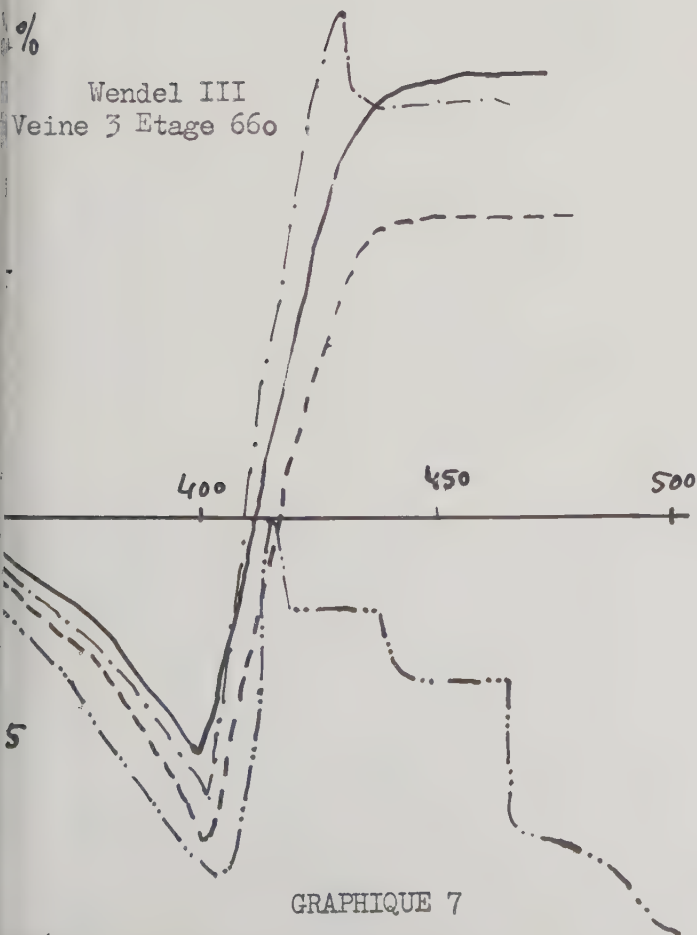
GRAPHIQUE 8



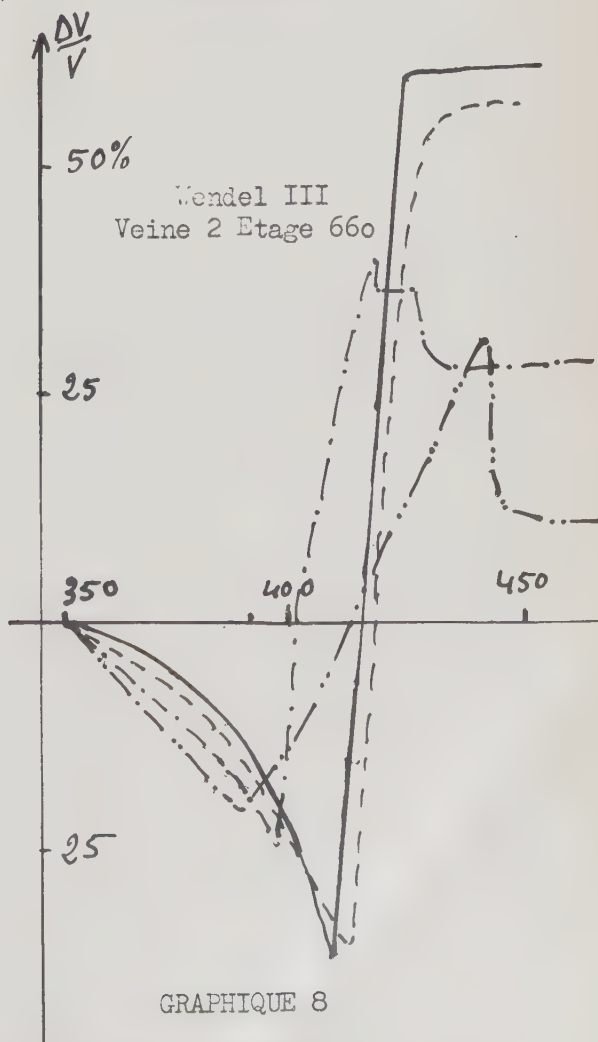
GRAPHIQUE 5



GRAPHIQUE 6



GRAPHIQUE 7



GRAPHIQUE 8

C.- ETUDE SYSTEMATIQUE DE L'ACTION DE LA PRESSION

Sur ces huit charbons étudiés, nous pouvons discerner trois types : les charbons se contractant puis gonflant dans les trois appareils, les charbons ne gonflant pas dans les dilatomètres classiques mais gonflant sous faible pression, les charbons ne gonflant pas sous faible charge. Il a été choisi quatre houilles appartenant respectivement à ces classes : Saint-Charles 9/15, Ste Fontaine 15/30, Wendel o/7, La Houve 10/15.

1°/- Essais sur Saint-Charles 10/15 :

Trois types de courbes volumétriques apparaissent immédiatement :

(Graphique 13, page 24). Sous des charges inférieures ou égales à 12,4 kg/cm² la courbe conserve l'allure de l'effet ARNU à ceci près que le gonflement est immédiatement suivi par un seul affaissement brutal pouvant atteindre jusqu'à la moitié du gonflement, cet affaissement étant évidemment d'autant plus important que la charge appliquée est forte. Aussitôt après cet affaissement la courbe se réduit à une horizontale.

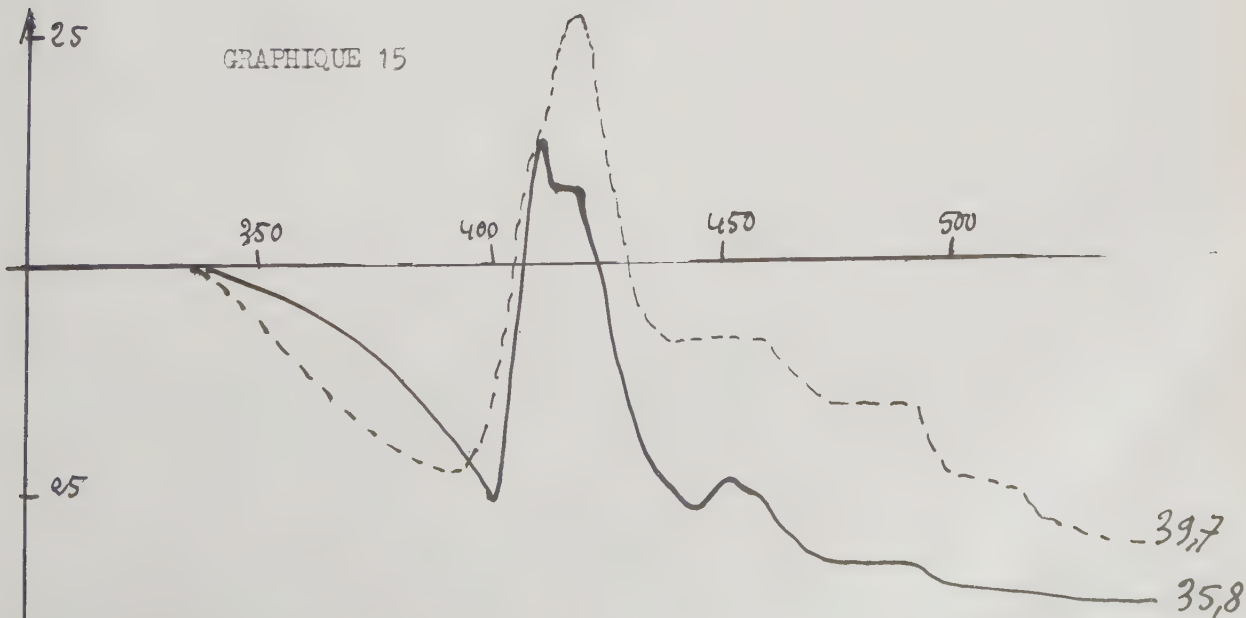
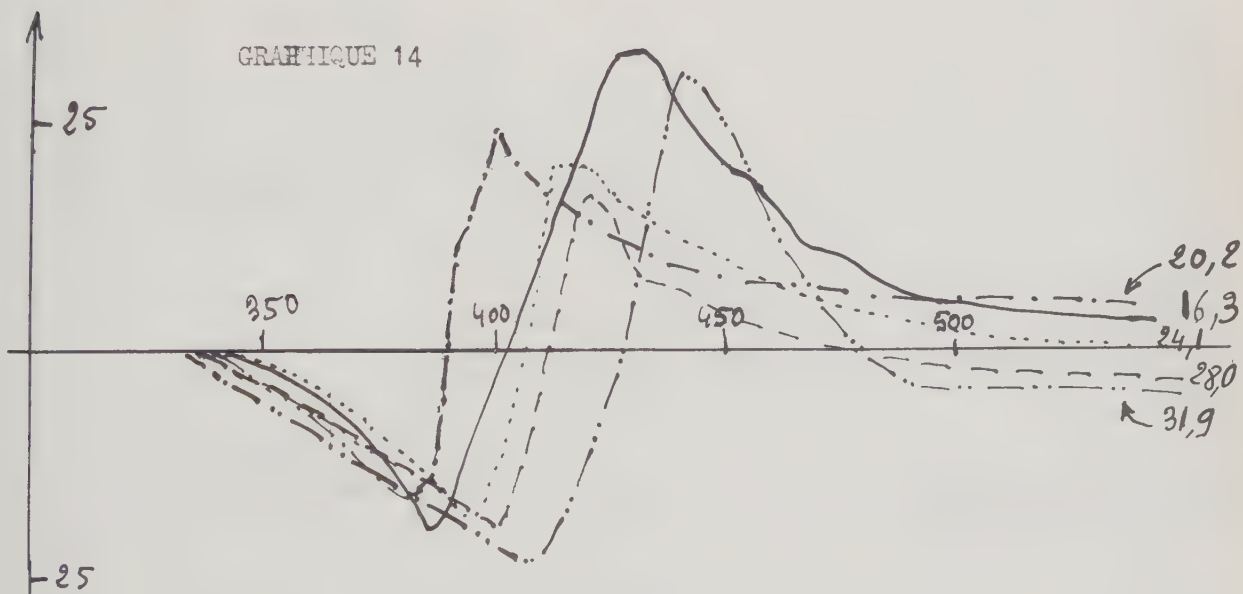
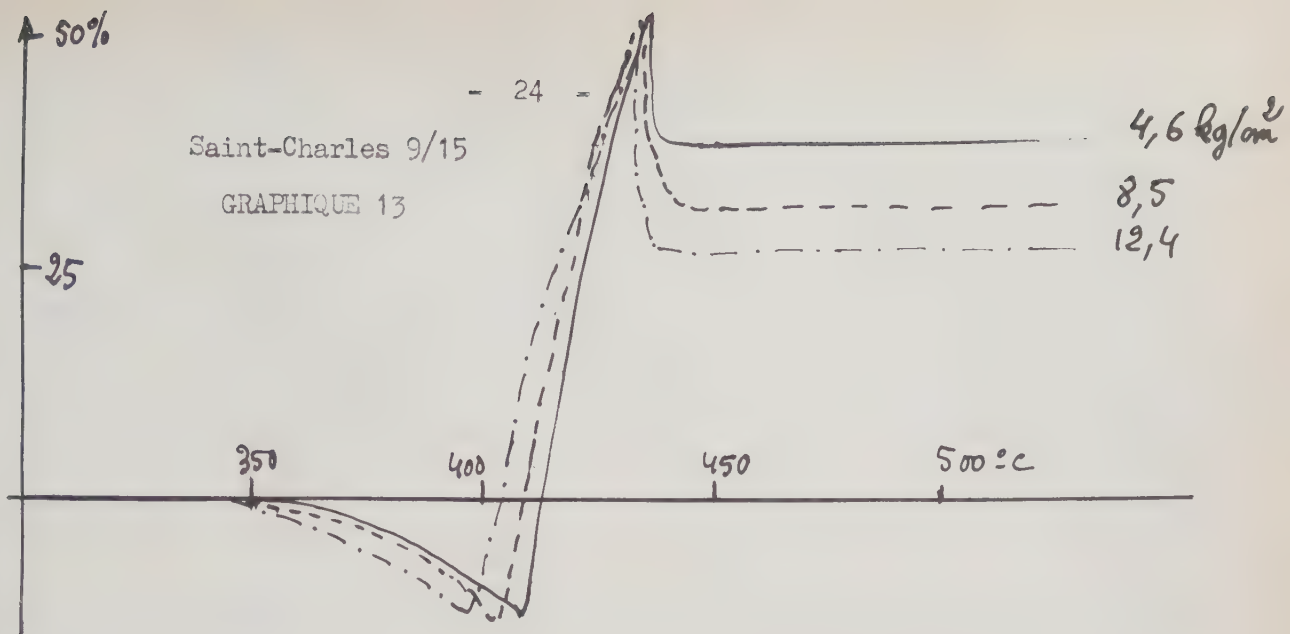
L'importance du gonflement et de la contraction est indépendante de la charge, mais la contraction maximum est atteinte d'autant plus rapidement que l'on augmente la pression (en triplant la pression on peut abaisser la température de fin de contraction de 408 à 392°C).

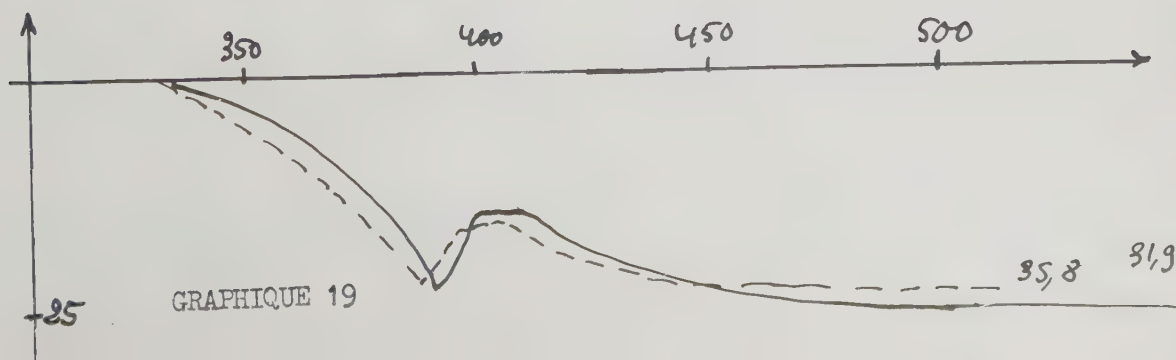
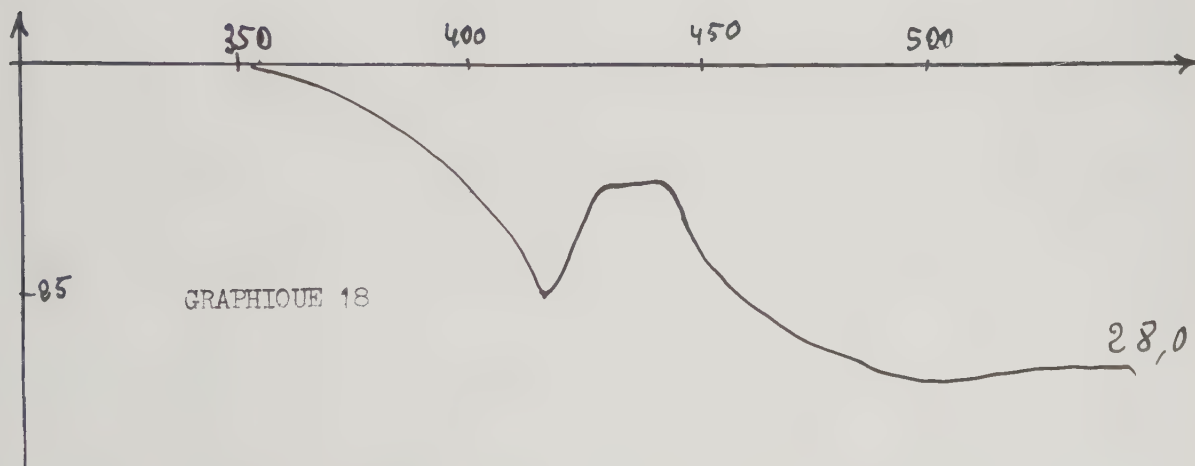
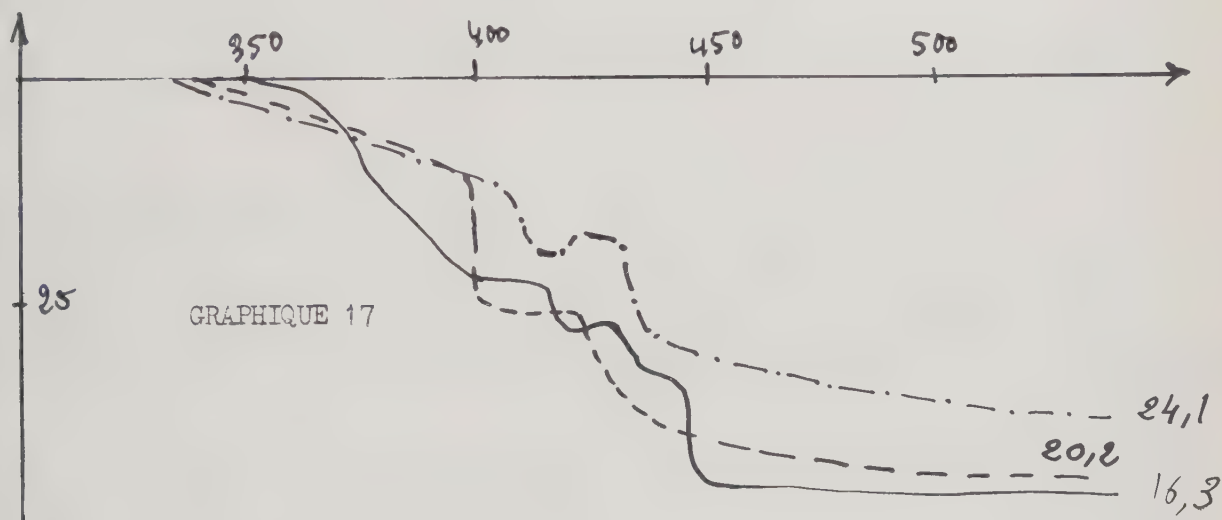
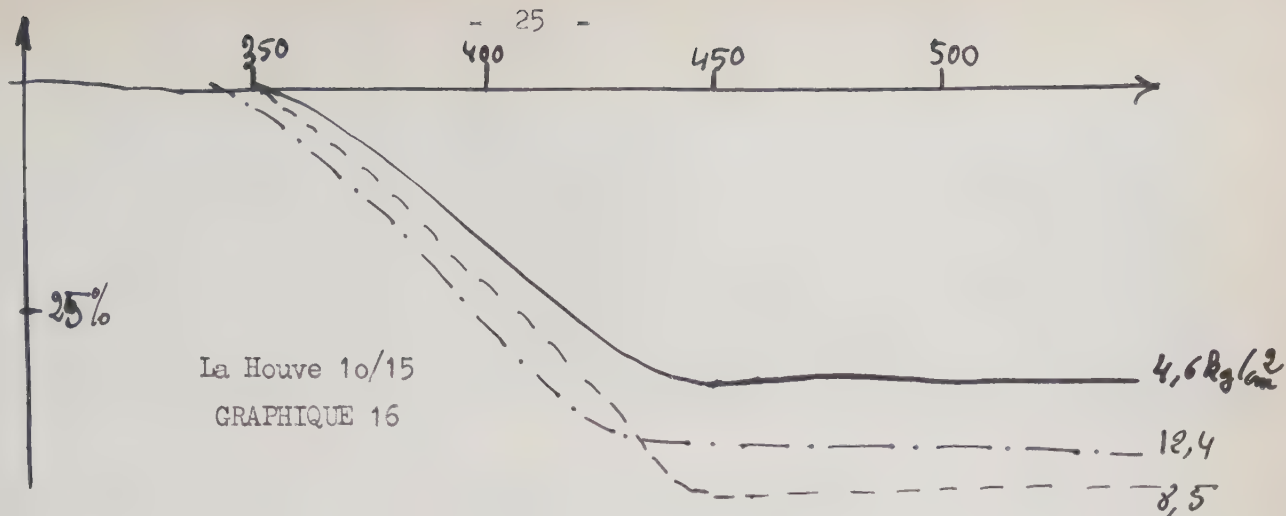
(Graphique 14, page 24). Pour des pressions comprises entre 16,3 et 31,9 kg/cm² le gonflement est moins important et la courbe présente un court palier avant de descendre avec une allure de fluage. Le maximum de contraction est plus important que sous les pressions plus faibles et dépend de la charge appliquée, et maintenant il a tendance à se trouver à des températures généralement croissantes avec cette charge. Enfin, fait méritant d'être signalé : le produit ainsi formé flue puisque la courbe ne se termine plus par une droite mais par un arc (asymptotique). Il s'en suit que puisque la masse conserve encore un état plastique sa porosité n'est pas affectée par le dégagement de matières volatiles, et on obtient ainsi un produit de très faible porosité.

(Graphique 15, page 24). Pour des pressions supérieures à 35,8 kg/cm², on rencontre des paliers successifs ; mais quoique la charge soit plus importante il n'y a plus de fluage du produit comme si celui-ci durcissait plus vite sous forte pression ; corrélativement le produit formé est extrêmement poreux.

2°/- Essais sur La Houve 10/15 :

Il s'agissait de savoir si un tel charbon finirait par gonfler en augmentant la pression. Le résultat est affirmatif comme le montrent les courbes des Graphiques 16 à 19, page 25.





D'abord, jusqu'à $12,4 \text{ kg/cm}^2$ le charbon se contracte comme dans l'essai ARNU. Au delà et jusqu'à $24,1 \text{ kg/cm}^2$ la contraction cesse d'être régulière et s'effectue par à-coups ayant une amplitude croissant avec la charge ; on peut alors penser que les paliers séparant les contractions successives sont des équilibres entre la pression appliquée et des tentatives de gonflement du charbon. Ceci est confirmé par l'essai sous $28,0 \text{ kg/cm}^2$ où le gonflement est nettement mis en évidence et atteint 50 % de la contraction. Au delà il est normal de retrouver les courbes du Saint-Charles avec des affaissements successifs suivant le gonflement et une indication de fluage.

3°/- Essais sur Wendel 0/7 : (Graphiques 20 à 23, page 27)

Ce charbon se classe entre les deux précédents et il est naturel de retrouver des allures analogues à celles de Saint-Charles mais avec des pressions supérieures.

4°/- Essais sur Ste Fontaine 15/30 : (Graphiques 24 à 26, page 28)

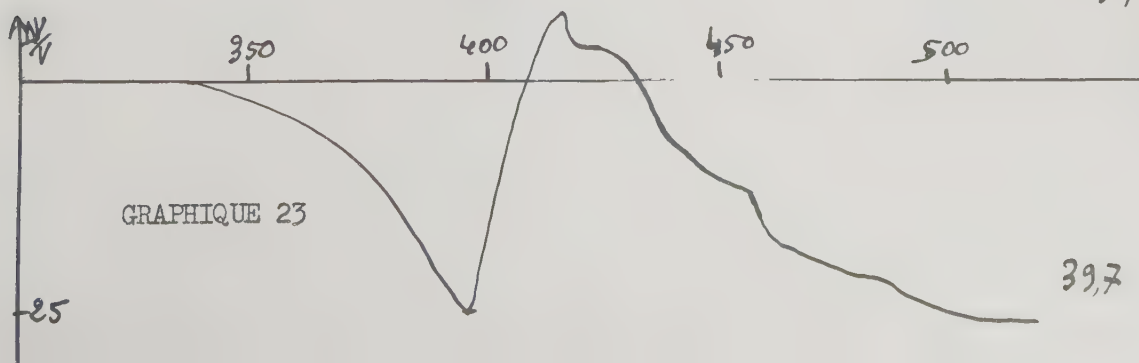
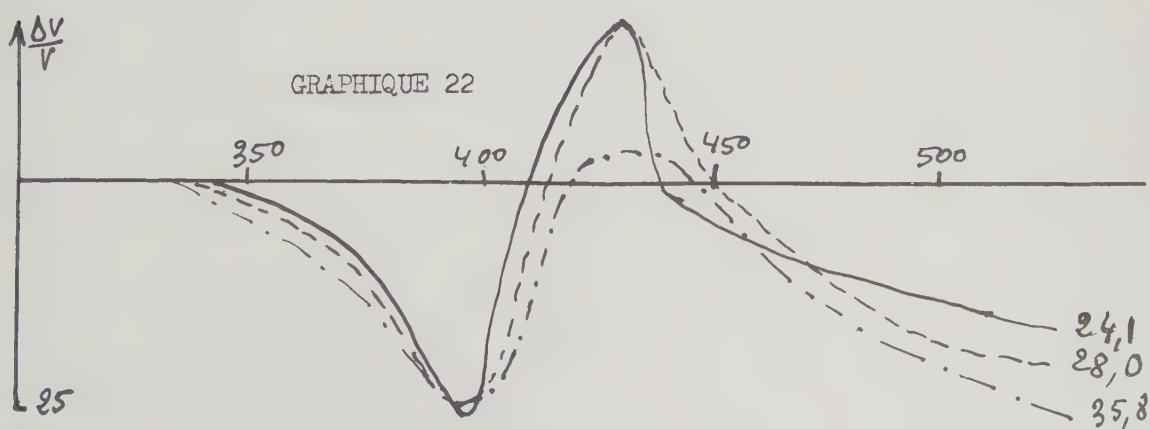
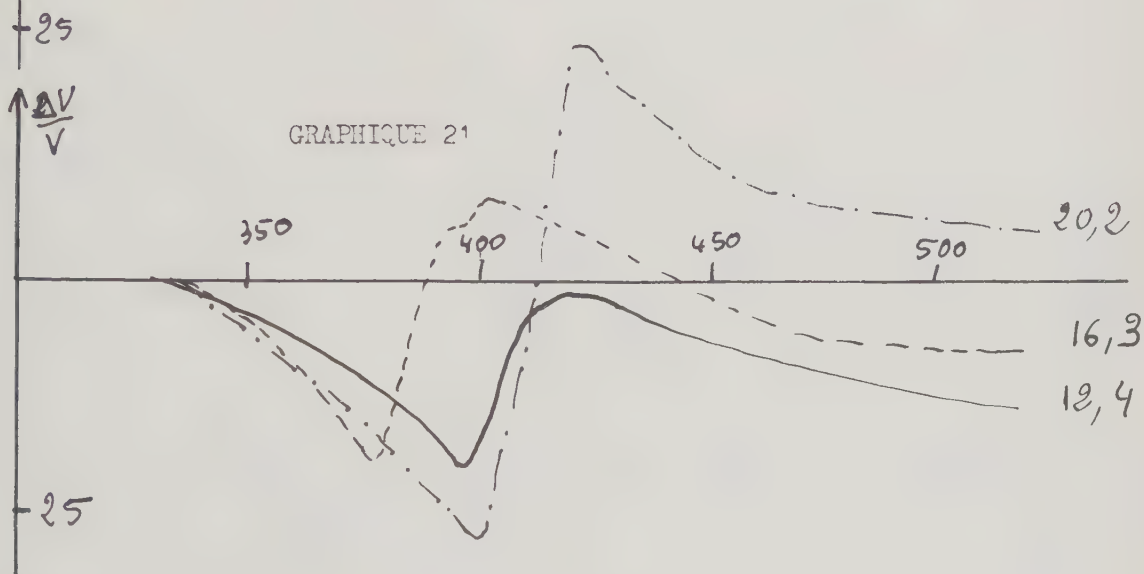
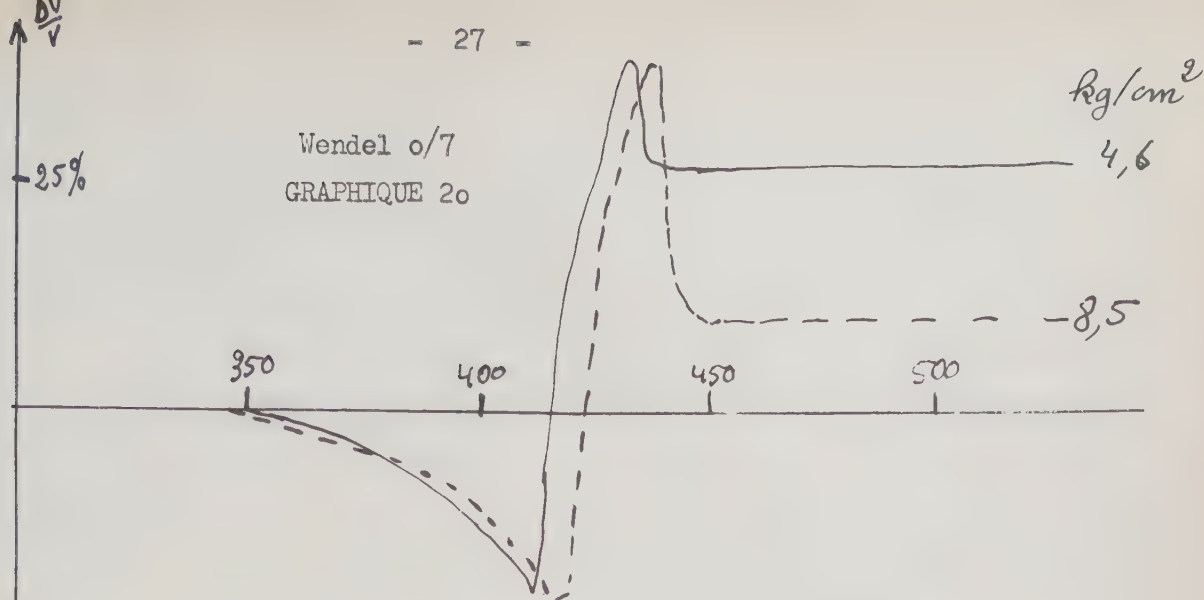
Les courbes sont à rapprocher des courbes obtenues sur Saint-Charles avec la seule différence que sous $4,6 \text{ kg/cm}^2$ il n'y a pas encore d'affaissement, mais au delà on retrouvera dans l'ordre l'affaissement (de $8,5$ à $20,2 \text{ kg/cm}^2$), le fluage (de 24 à $31,9 \text{ kg/cm}^2$) les affaissements successifs sans fluage ($35,8$ et $39,7 \text{ kg/cm}^2$).

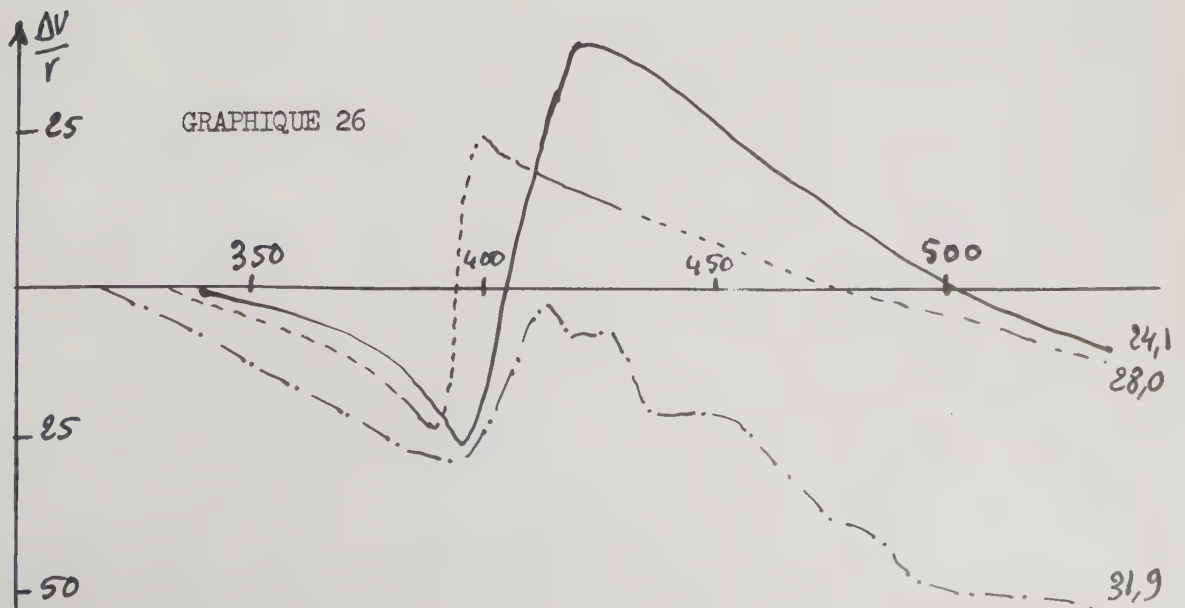
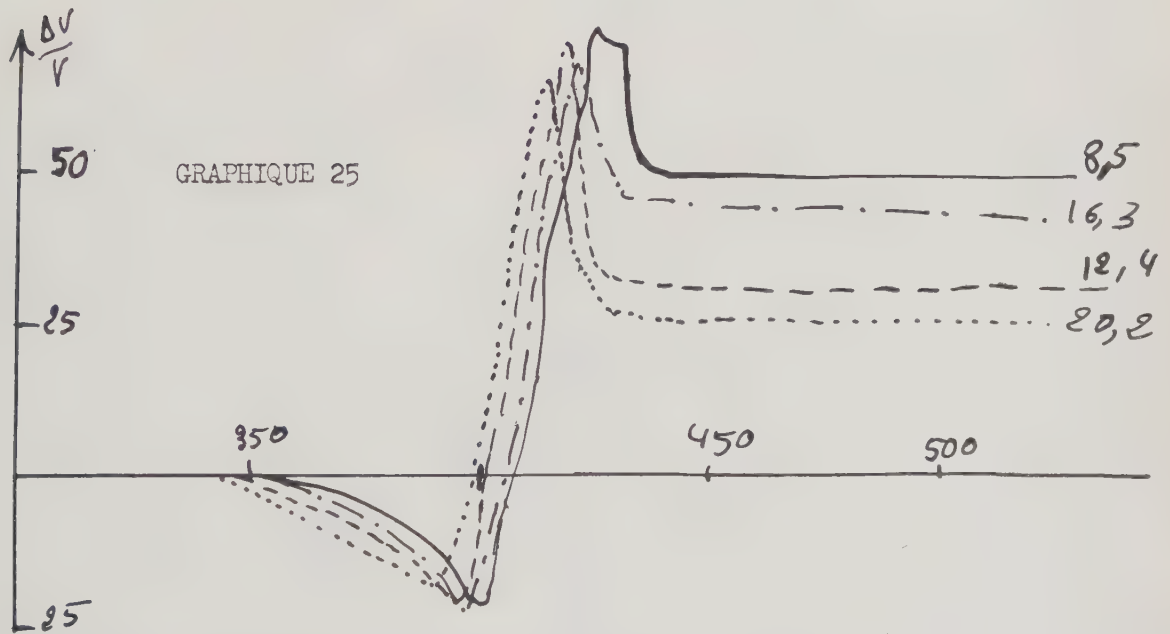
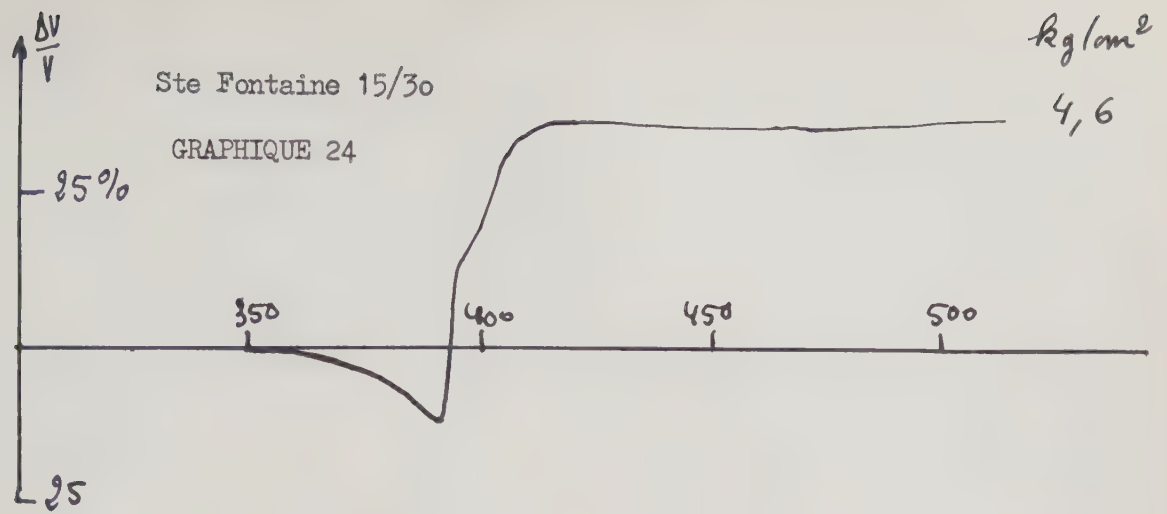
Une question restait encore posée : l'allure de la courbe dépend-elle de la pression qui est appliquée pendant toute la durée de l'essai ou à un moment de l'essai ? Plus précisément, par exemple le Wendel III flue sous $20,2 \text{ kg/cm}^2$, reste à savoir si comprimé sous cette pression il va encore fluer et inversement si comprimé sous $8,5 \text{ kg/cm}^2$ au moment de l'effet ARNU, il fluerait encore sous $20,2 \text{ kg/cm}^2$ ultérieurement. Des essais qui sont reproduits ici montrent que le fluage dépend essentiellement de la pression appliquée au moment ou celle-ci a lieu et non pas de l'état plus ou moins modifié antérieurement au moment de l'effet ARNU. L'appareil a exercé une pression de $20,2 \text{ kg/cm}^2$ qui a été ramenée à $8,5$ dès la fin du gonflement puis inversement, ce sont les courbes en trait discontinu à comparer aux courbes en trait continu correspondant à une pression constante durant toute la durée de l'essai. (Graphique 27, page 29).

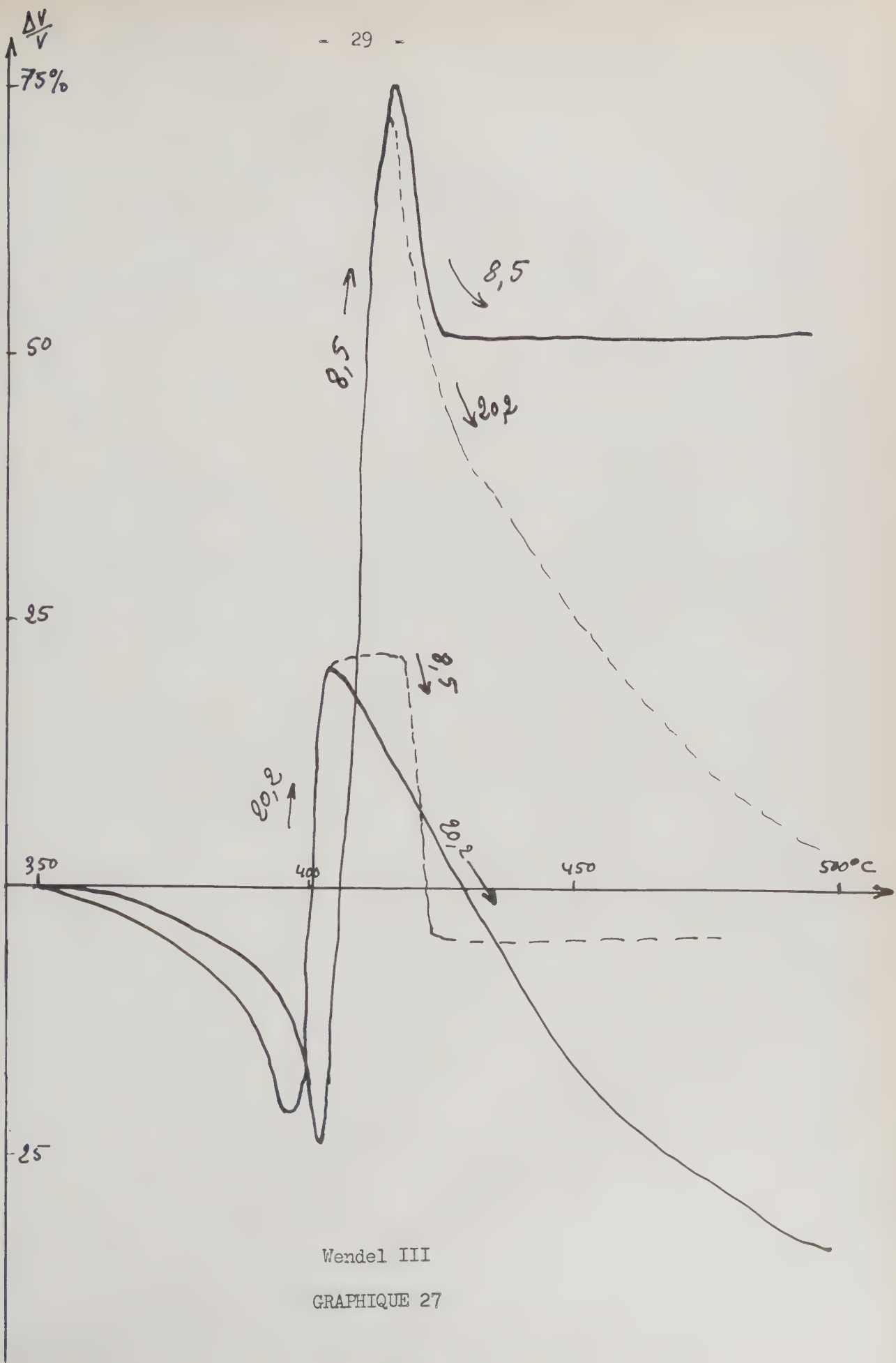
Les diverses formes de courbes obtenues - (Graphique 28, page 30)

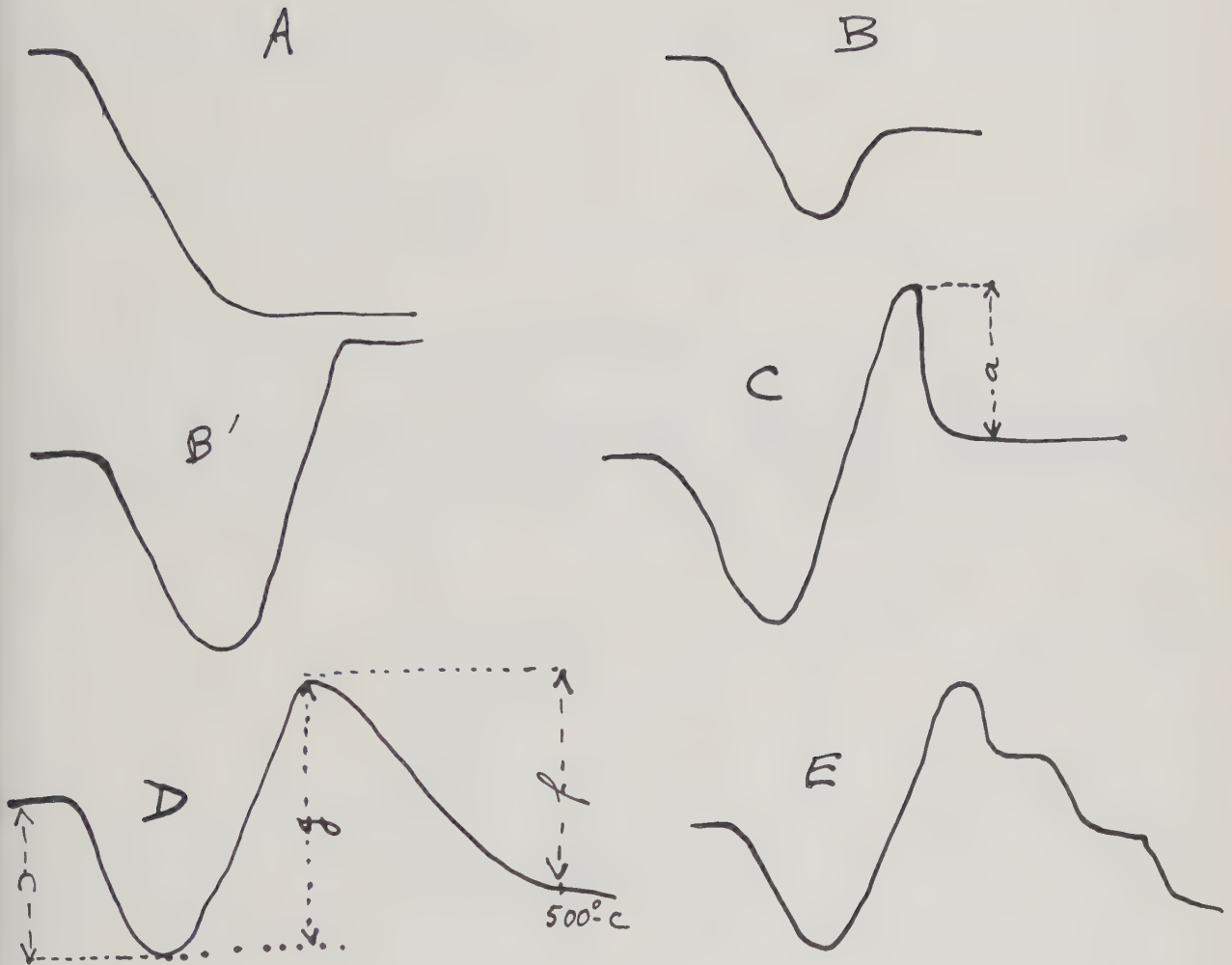
Les charbons étudiés avec cet appareil ont montré 5 types de courbes différentes à savoir : une simple contraction (courbe A), un gonflement qui peut être moins important (courbe B) ou plus important (courbe B') que la contraction, une contraction et un gonflement suivis d'un affaissement brutal (courbe C), une contraction et un gonflement auquel succède un fluage asymptotique à une parallèle aux abscisses (courbe D), et enfin une contraction et gonflement accompagnés d'affaissements successifs séparés par des paliers presque horizontaux (courbe E).

Mais alors une constatation s'impose : une courbe du type C par exemple peut être obtenue avec n'importe quel charbon lorrain pourvu que l'on applique une pression suffisante.









c	Contraction
g	Gonflement
a	Affaissement
f	Fluage

Quatrième résultat expérimental :

L'élévation de la pression crée le gonflement des charbons même réputés flambants secs.

En corollaire on peut dire que tous les charbons lorrains dérivent les uns des autres de façon continue.

Cinquième résultat expérimental :

Il n'y a pas de différence fondamentale de structure entre un flambant sec et un gras.

Dans cet ordre d'idées les conséquences peuvent encore être poussées plus loin. En effet si par l'importance du gonflement on pouvait aisément comparer deux charbons gonflants, on restait jusqu'ici désarmé devant les flambants secs. Mais maintenant on est en mesure de pouvoir graduer l'échelle de comparaison dans le domaine des flambants secs : il suffit simplement de prendre comme repère la pression minimum qui crée le gonflement. A titre d'exemple nous donnons quelques flambants secs classés dans l'ordre d'éloignement des flambants gras :

Gargan 7/15	=	0,5 kg/cm ²
Simon AL 7/15	=	6,5
Folschviller 10/20	=	7
Wendel 0/7	=	8
La Houve 15/30	=	10
La Houve 10/15	=	28
Faulquemont 10/20	=	44

D. - VARIATIONS DES CARACTERISTIQUES DE L'EFFET ARNU EN FONCTION DE LA PRESSION.

Les courbes obtenues brutalement avec l'appareil LONGCHAMBON donnent la relation volume - température. Pour chercher d'autres interprétations possibles plus de cent essais ont été réalisés avec des pressions s'étageant de 1,5 à 55,3 kg/cm² sur : Saint-Charles 15/30, Sainte-Fontaine 15/30, La Houve 15/30, Wendel 0/7, Folschwiller 10/20, Saint-Charles 9/15, Simon 7/15, Gargan 7/15.

Pour rendre plus évidentes les variations de contraction, gonflement et fluage avec la pression appliquée, on a construit les diagrammes relatant les variations de la contraction C (les points, courbes en trait continu), du gonflement g (les cercles, courbes en trait discontinu) et du fluage f (les croix, courbes en trait interrompu long) en fonction de la pression (Graphiques 29 à 36 pages 33, 34 et 35). c, g et f sont comptés comme indiqué sur le graphique 28 page 30.

Nous interpréterons ces résultats plus loin ; pour le moment nous allons les énumérer.

Sixième résultat expérimental :

La contraction croît légèrement avec la pression. Dans le cas des flam-bants secs elle peut présenter un minimum au voisinage de la pression qui fait apparaître le gonflement.

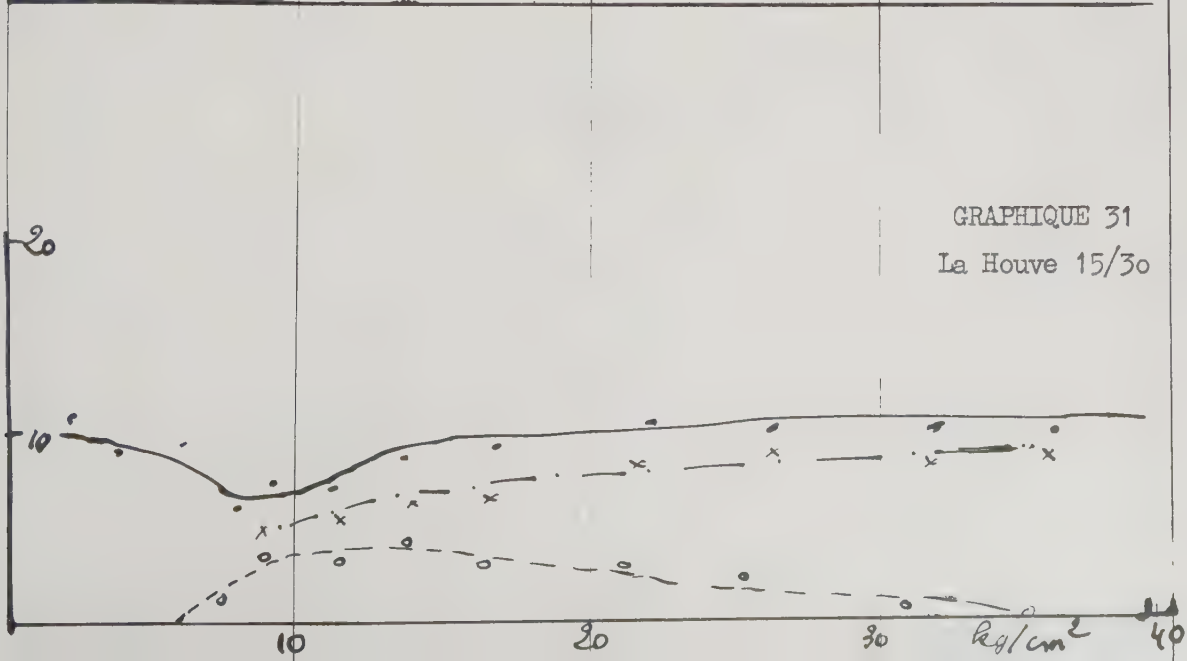
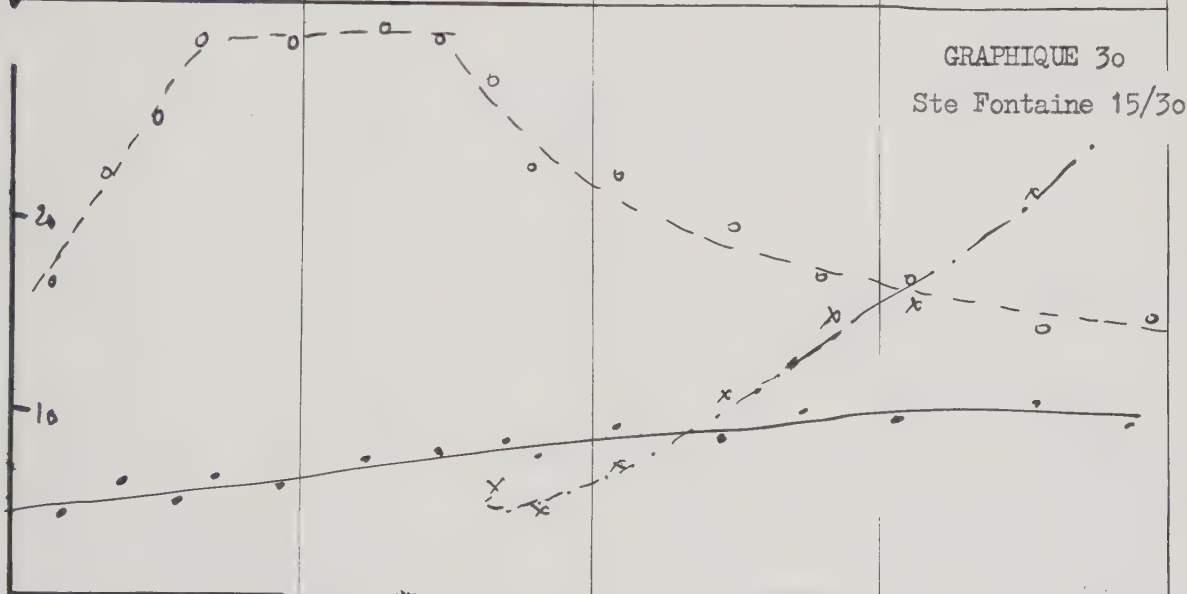
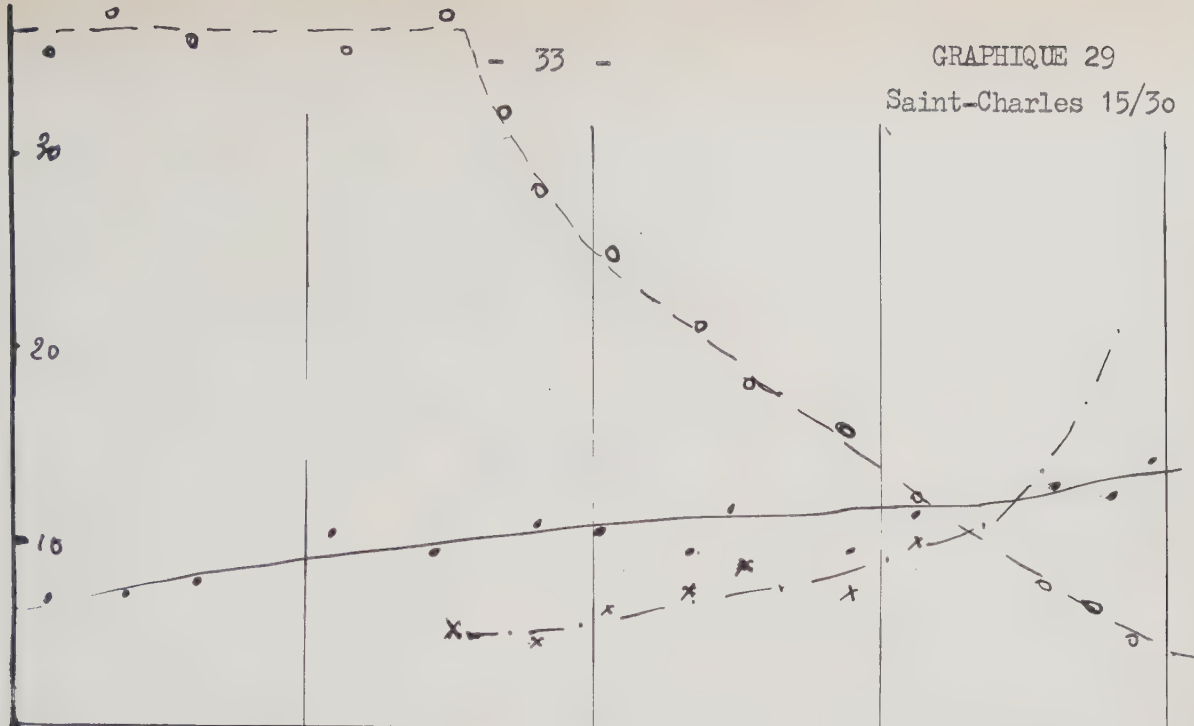
(Exemples : Graphiques 31 et 33).

Précisons que par l'adverbe légèrement, il faut entendre une variation d'amplitude faible par rapport à ce qui se passe pour le gonflement. Ainsi pour les charbons expérimentés les extrema sont :

Saint-Charles 15/30	:	15 et 35 %
Sainte-Fontaine 15/30	:	10 et 25 %
La Houve 15/30	:	15 et 30 %
Wendel 0/7	:	15 et 25 %
Folschwiller 10/20	:	30 et 40 %
Saint-Charles 9/15	:	10 et 25 %
Simon AL 7/15	:	25 et 50 %
Gargan 7/15	:	5 et 25 %

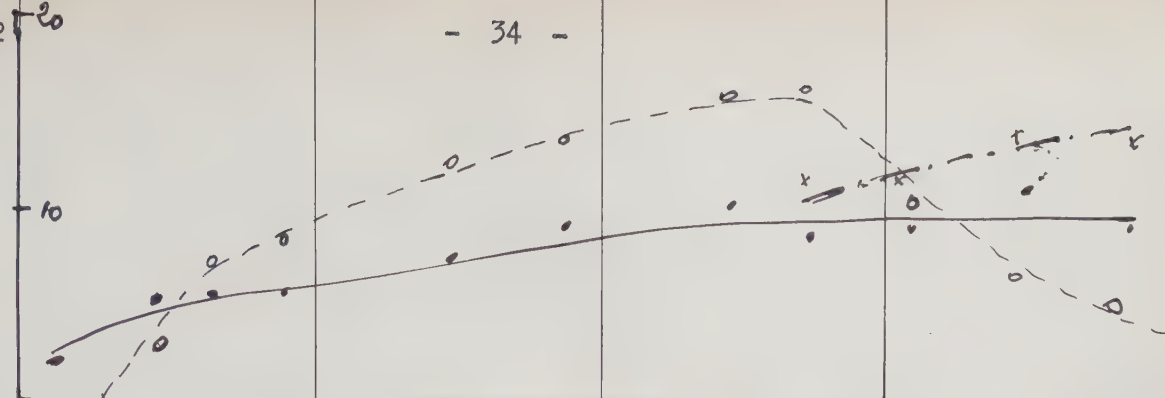
Quand on mesure l'importance de l'affaissement on remarque qu'il n'y a pas de relation entre son amplitude et la pression.

Par contre le gonflement obéit à une loi très nette :

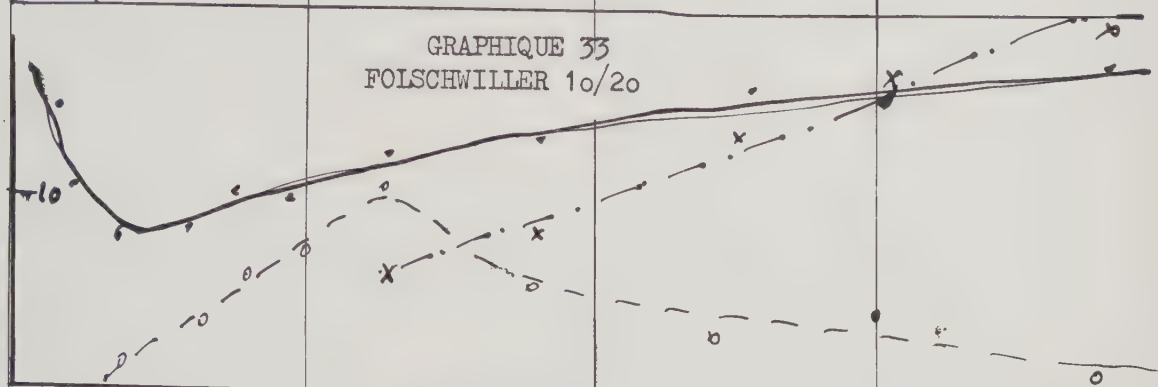


GRAPHIQUE 32
0/7

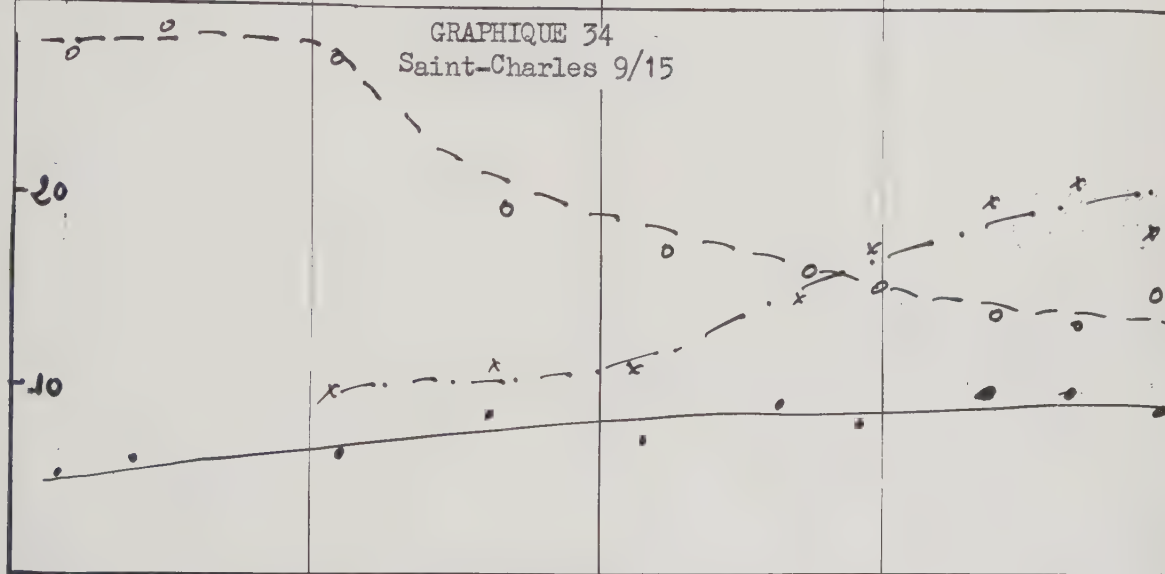
- 34 -



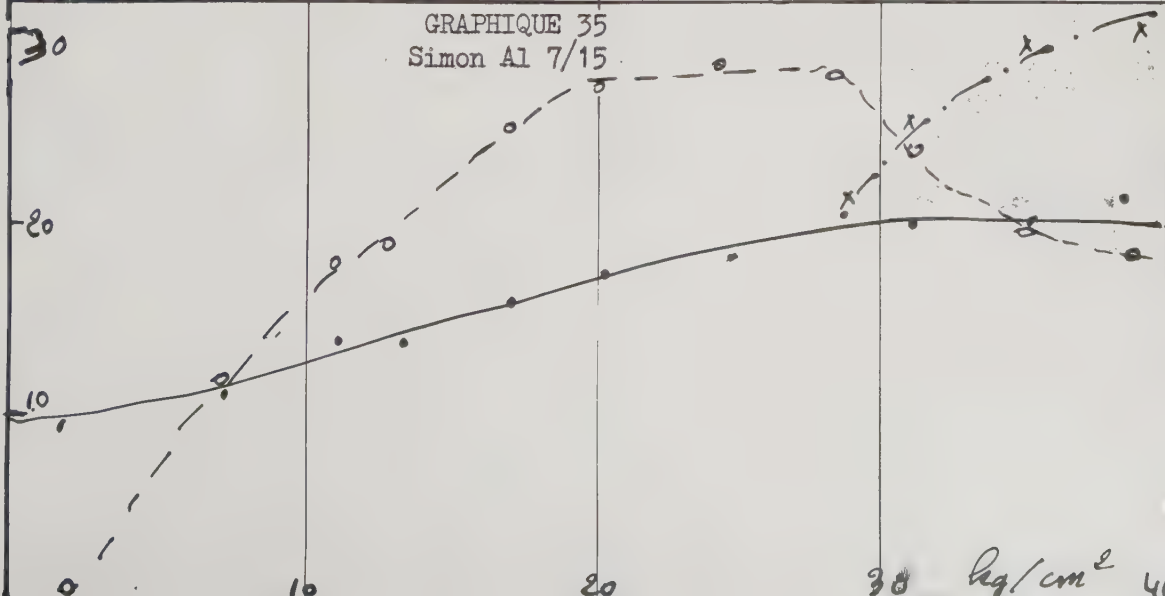
GRAPHIQUE 33
FOLSCHWILLER 10/20



GRAPHIQUE 34
Saint-Charles 9/15

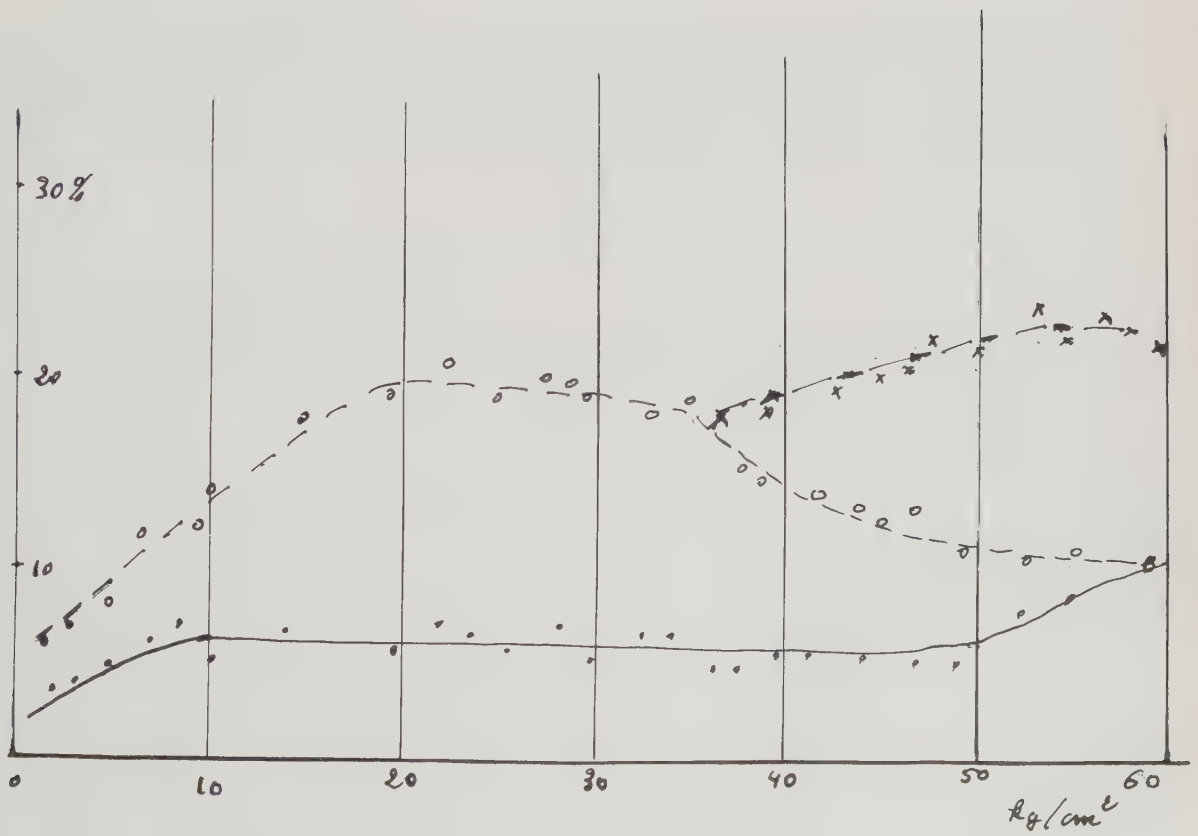


GRAPHIQUE 35
Simon A1 7/15



GRAPHIQUE 36

Gargan 7/15



Septième résultat expérimental :

- a)- Tant qu'il n'y a pas d'affaissement, le gonflement croît avec la pression appliquée.
- b)- Quand il y a affaissement, le gonflement garde une valeur constante indépendamment de la pression appliquée.
- c)- Quand il y a fluage le gonflement décroît avec l'augmentation de la pression appliquée.

Cet énoncé en trois points est matérialisé par les Graphiques 30 et 36 en particulier.

Sur les Graphiques 29 et 34 il y a affaissement pour le Saint-Charles dès les faibles pressions, donc le 1er point de l'énoncé est absent.

Il est aussi important de remarquer que le palier du 2ème point de l'énoncé est moins marqué dans le cas d'un flambant sec, et même dans le cas du Folschwiller (Graphique 33) il est absent. Pour ce charbon on a effectivement obtenu des gonflements sans affaissement ou des gonflements avec fluage, mais quoique l'on ait resserré les pressions des 2 domaines, jamais on n'a mis en évidence l'affaissement.

Huitième résultat expérimental :

L'amplitude du fluage croît avec la pression appliquée.

- ENDOTHERMICITE DE LA FUSION PASSAGERE

Une dernière remarque sur l'effet ARNU doit être faite. Puisque le volume n'est pas à température régulée mais à débit calorifique constant, le retard que prend la température de l'échantillon au moment de l'effet ARNU mesure l'endothermicité.

Par exemple (Graphique 37, page 38) un Gargan 7/15 sur 55,3 kg/cm² s'échauffe régulièrement de 319 à 384°. A ce moment il se trouve au milieu de sa contraction, la température ne s'élève presque plus jusqu'à la fin du gonflement qui a lieu à 390°, puis reprend l'allure normale.

Or le tambour enregistreur permet de lire le temps qu'a duré l'effet ARNU ; il se trouve que l'on peut interpoler et dire que l'intervalle où la température s'est élevée de 6° durant la fin de la contraction et tout le gonflement correspondrait à une montée linéaire de 193°. Sachant que la chaleur spécifique des charbons au voisinage de 400°C est de 0,37 cal/g, qu'il y a 3 g de charbon dans le fourreau, on en déduit qu'il y a absorption de :

$$(193 - 6) \cdot 3 \cdot 0,37 = 208 \text{ calories.}$$

Un tel calcul peut être facilement répété sous diverses pressions pour divers charbons. A titre d'exemple les Graphiques 38, 39 et 40, pages 39, 40 et 41 donnent en trait discontinu ces résultats pour le Gargan 7/15, le Saint-Charles 15/30 et le La Houve 15/30.

La thermodynamique nous enseigne par son premier principe que notre échantillon au cours de la contraction reçoit de la chaleur, et pour gonfler ensuite, cède de la chaleur.

Pour être rigoureux il faut donc tenir compte de l'excès (pris en valeur algébrique) du gonflement sur la contraction. Dans le cas traité plus haut malheureusement gonflement et contraction sont égaux (voir le Graphique 36) à cette pression envisagée.

Mais si nous nous plaçons sous 30 kg/cm² :

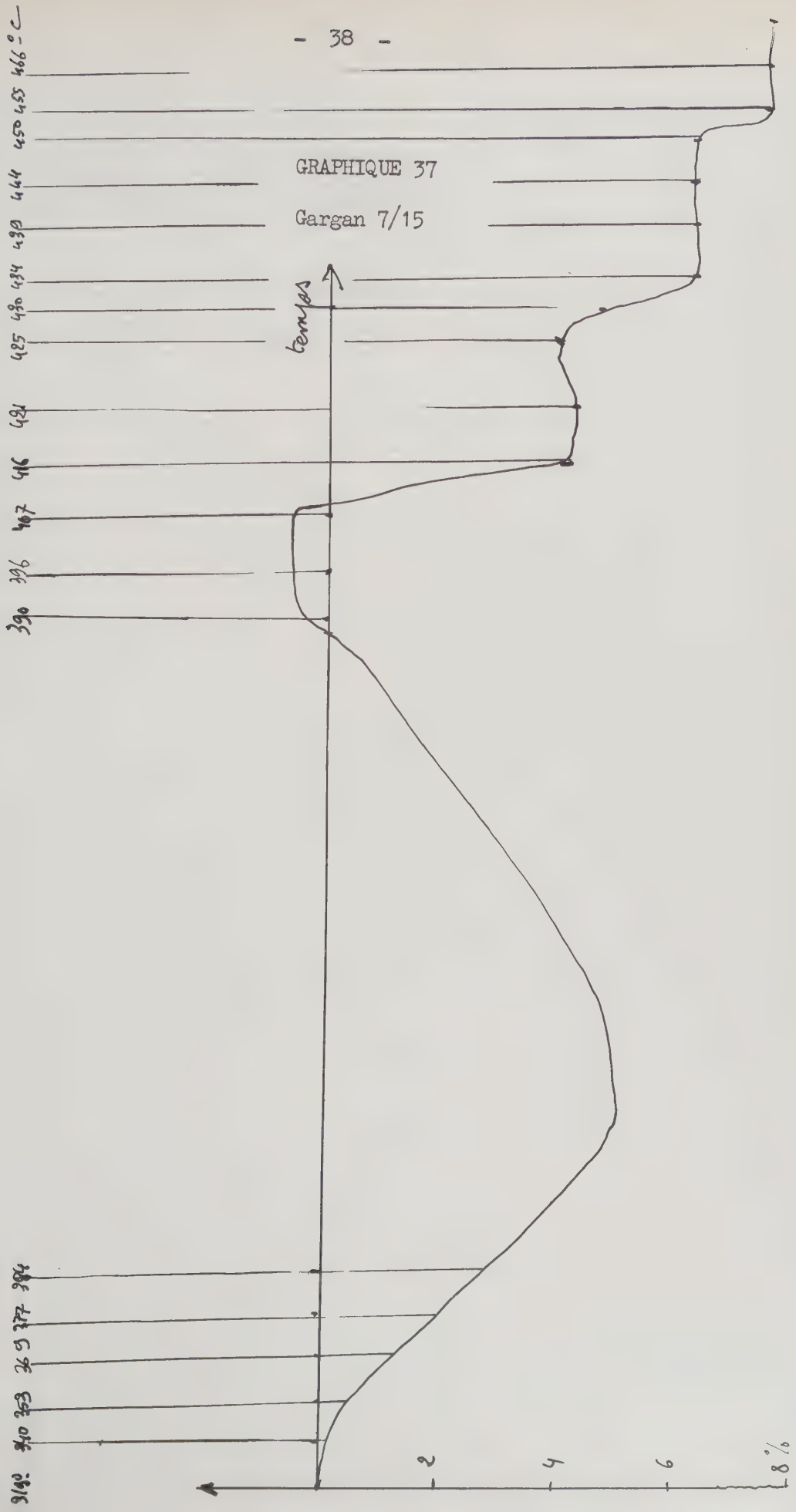
Contraction	:	0,54 cm ³
Gonflement	:	1,54
Excès	:	1,00
Travail fourni	:	1 x 30 x 981 000 ergs
		= 2,9 joules
Chaleur absorbée	:	2,9 x 4,19 = 12 calories.

C'est de cette façon que sur les Graphiques 38, 39, 40 ont été tracées les courbes en trait interrompu long.

Il ne suffit plus alors que de faire la soustraction entre ces deux courbes pour obtenir en trait continu l'effet endothermique vrai de la fusion passagère en fonction de la pression appliquée.

GRAPHIQUE 37

Gargan 7/15



- endothermicité mesurée
- . - . - endothermicité de la variation de volume
- endothermicité de la fusion passagère

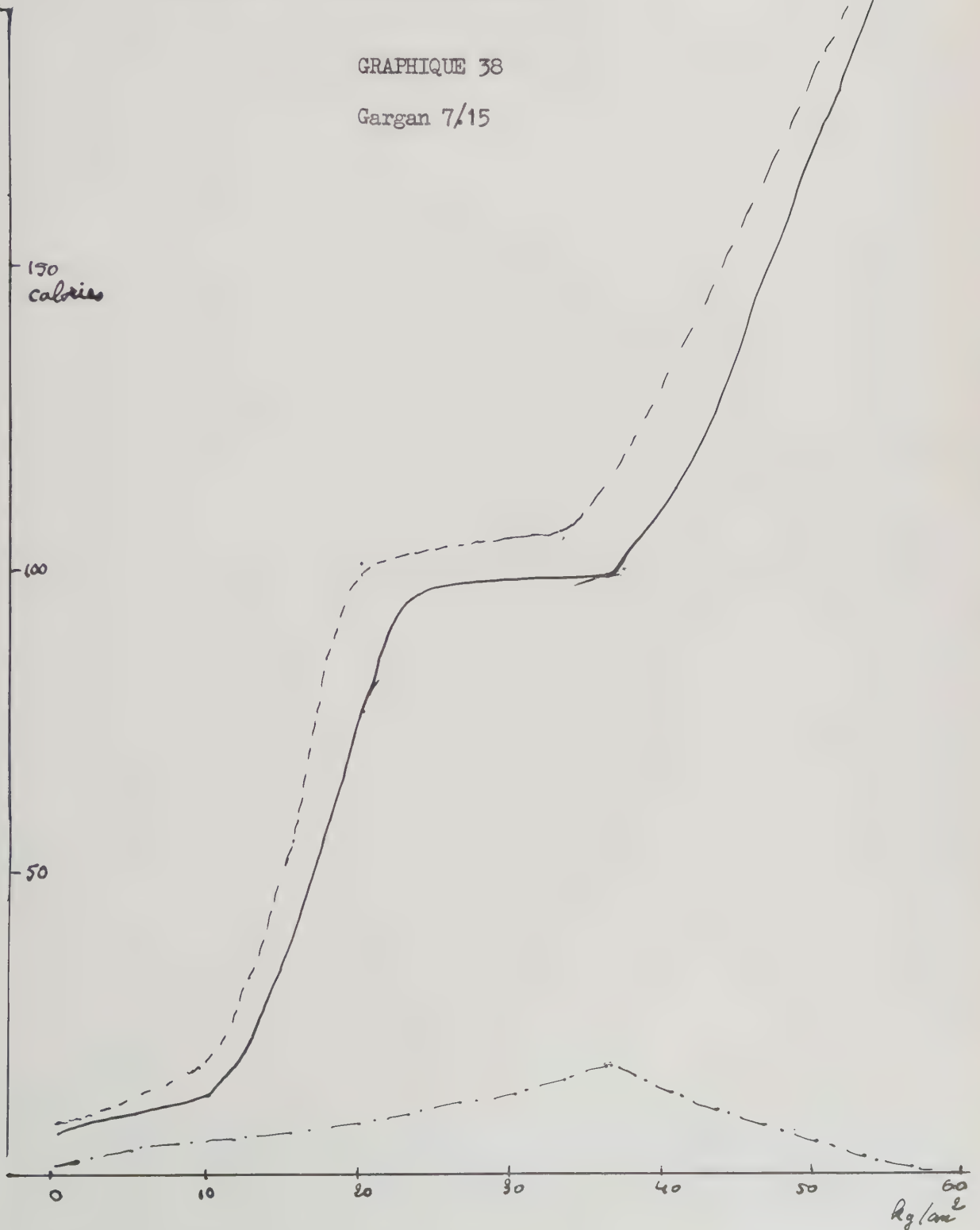
GRAPHIQUE 38

Gargan 7/15

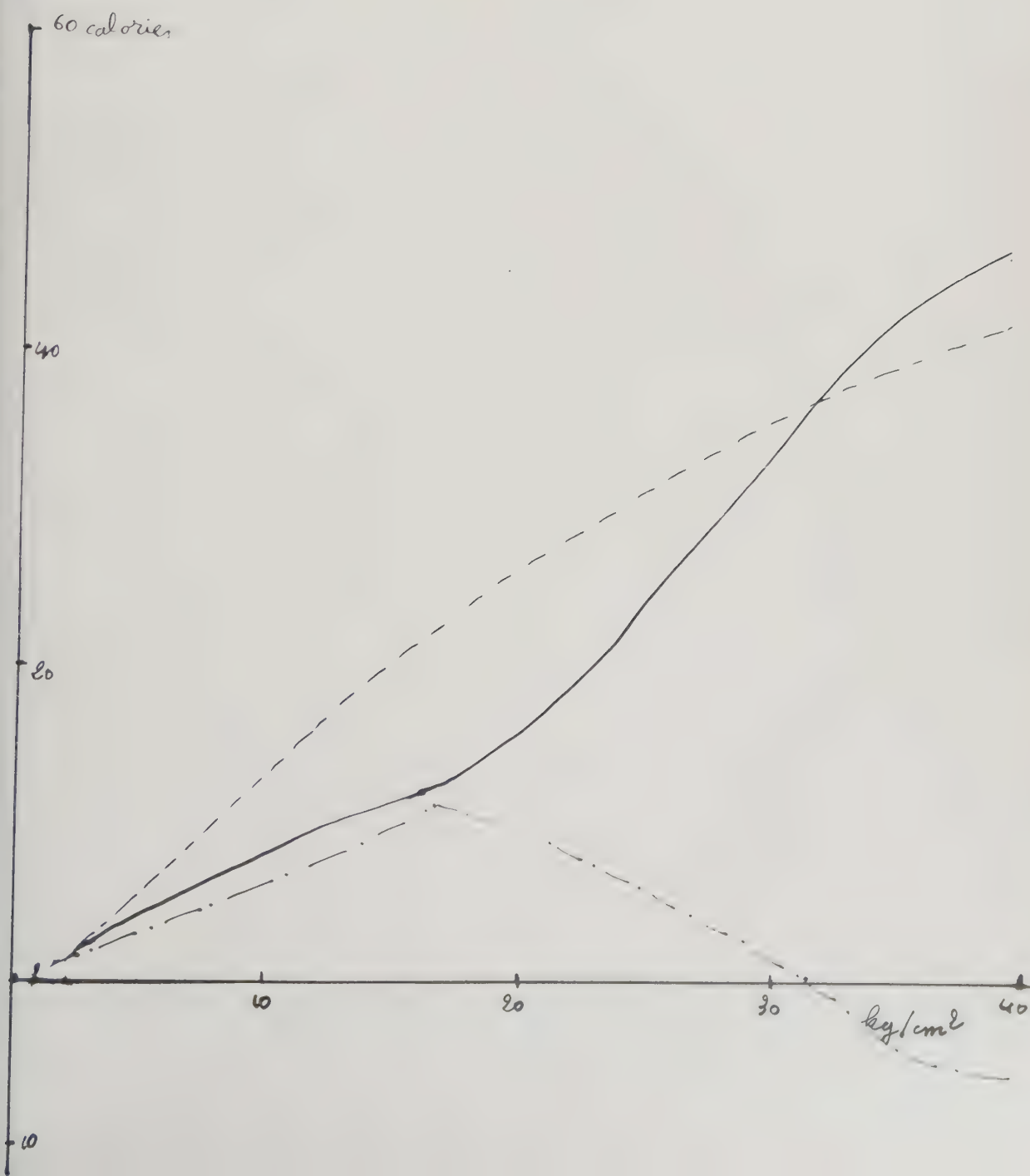
150
calories

100

50

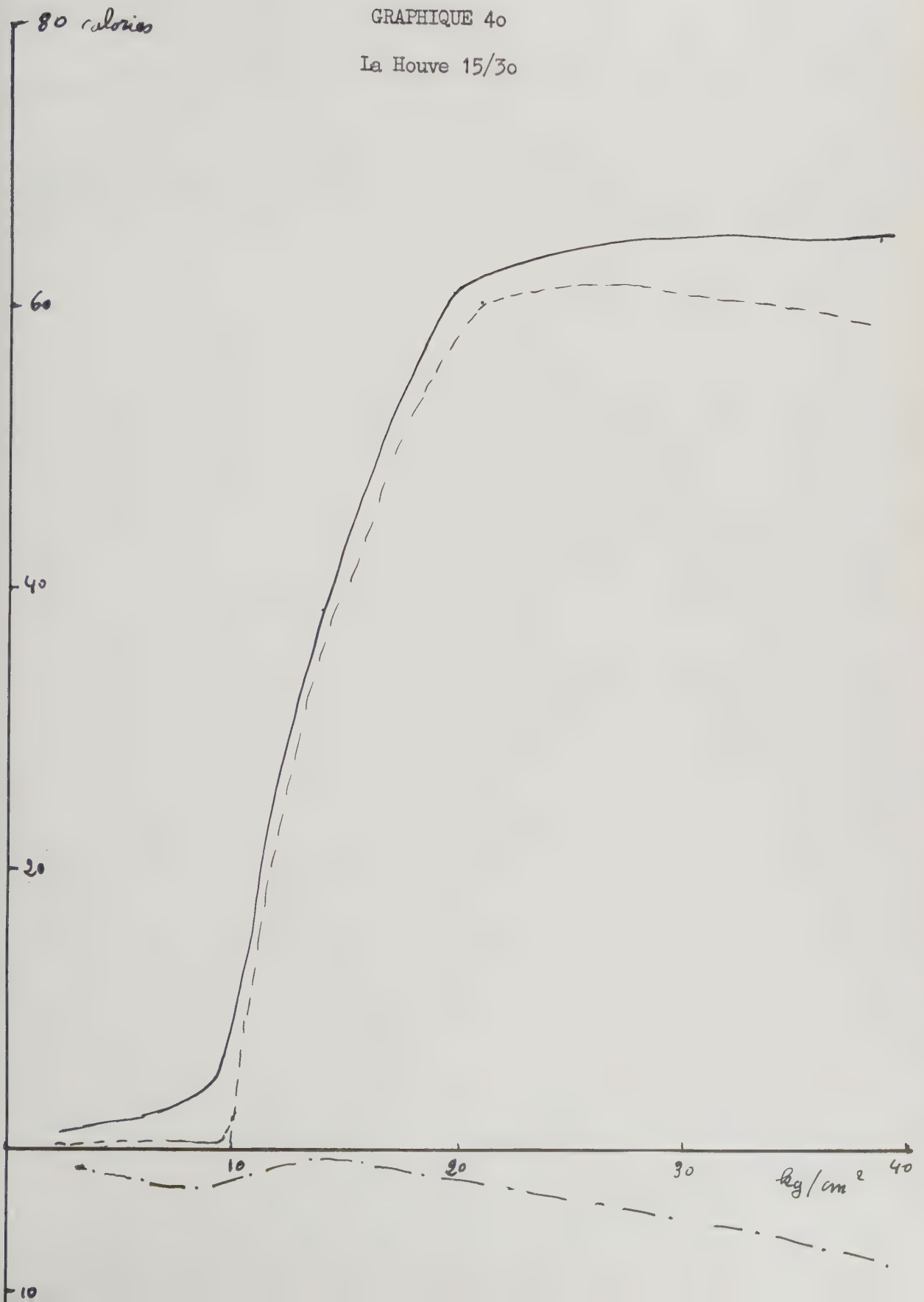


GRAPHIQUE 39
Saint Charles 15/30



GRAPHIQUE 40

La Houve 15/30



Neuvième résultat expérimental :

La fusion passagère est endothermique, elle l'est d'autant plus que la pression appliquée est élevée.

On peut de plus remarquer que la croissance est régulière pour le flambant Gras B qu'est le Saint-Charles. Par contre pour le flambant sec La Houve il y a augmentation très rapide dès que le gonflement commence. Pour le Gargan par contre nous avons une alternance de croissances rapides et de paliers presque horizontaux.

F. - ETUDE DES PRODUITS FABRIQUES -

Comme suite naturelle, nous allons étudier le produit issu de l'essai, ceci pour chercher des critères d'un bon aggloméré et préparer ainsi la voie de fabrication d'un anthracite artificiel sous pression.

Après avoir vu les différentes courbes volume - température que peuvent présenter les divers charbons selon la pression appliquée, nous allons commencer à nous attacher à étudier les propriétés du résidu.

Une première constatation s'est d'abord imposée : les flambants gras (Saint-Charles et Puits VI) ne donnent que sous forte pression des agglomérés (de 1^{er} ordre de 40 kg/cm²), en dessous d'une telle pression le charbon reste sous une forme de granulés ayant fondu mais non soudés.

Par contre les flambants secs (Folschwiller, La Houve, Faulquemont) conduisent à des comprimés où les grains sont soudés dès les très faibles pressions (vers 4,6 kg/cm²) puis où les grains disparaissent pour faire place à une masse homogène vers 20 kg/cm², c'est-à-dire au moment où le charbon gonfle.

Quant aux flambants gras, les courbes montrent que l'aggloméré ne se forme que s'il y a fluage.

Un test très habituel dans les laboratoires de charbons est celui des matières volatiles. Le tableau donne les matières volatiles des résidus de 6 charbons chauffés jusqu'à 500°C sous les diverses pressions indiquées :

Pression kg/cm ²	LA HOUE 30/50	ST.CHARLES B 30/50	PUITS VI 20/30	FOLSCHW. 20/50	FAULQUEM. 0/10	FAULQUEM. 30/50
4,6	10,9	10,3	19,3	16,3	20,8	20,8
20,2	16,9	10,0	15,2	15,1	20,8	21,1
30,0	16,2	10,3	14,2	15,3	18,6	17,8
39,7	17,7	10,7	14,1	14,7	14,1	13,3

Par contre, on opérant à des températures finales variables, on note qu'à 600°C on arrive à un pourcentage acceptable de matières volatiles, à savoir de 1^{er} ordre de 10 %.

PRESSION kg/cm ²	FAULQUEMONT 0/10			FAULQUEMONT 30/50		
	500	550	600	500	550	600°C
4,6	20,8	20,2	10,4	20,8	14,1	11,8
20,2	20,8	15,9	10,4	21,1	13,2	7,9
30,0	18,6	14,9	9,4	17,8	13,2	11,6
39,7	14,1	13,9	11,1	13,3	16,9	12,9

Autre critère : la densité apparente qui peut renseigner sur l'état de fusion qu'a subi le produit. Pour cela nous distinguerons deux sortes de densité : l'une que nous appellerons " densité apparente géométrique " (D) s'obtient par pesée du comprimé, puis mesures au pied à coulisse de son diamètre et de sa longueur, d'où son volume géométrique et la valeur de (D), l'autre que nous appellerons " densité apparente vraie " (d) mesurée sur le comprimé par la méthode au picnomètre à solide avec comme liquide de référence le bromoforme (mouille bien, n'attaque pas le produit, possède une densité nettement différente de celle de l'aggloméré, s'évapore facilement sans laisser de résidu ce qui permet d'utiliser le comprimé pour des mesures ultérieures, par exemple de matières volatiles).

La différence (d) - (D) est une appréciation du vide laissé entre les grains : plus cette différence est faible, plus le comprimé est compact.

(Voir tableau page suivante).

Temp. finale	Pression kg/cm ²	Diam. cm	Longueur cm	Masse g	(D)	(d)	(d) - (D)
500°C	4,6	1,35	2,05	2 220	0,75	1,02	0,27
	20,2	1,37	1,40	2 379	1,16	1,29	0,13
	30,0	1,38	1,35	2 154	1,07	1,27	0,20
	39,7	1,38	1,38	2 084	1,01	1,24	0,23
550°C	4,6	1,35	1,51	2 187	1,02	1,24	0,22
	20,2	1,32	1,86	2 097	0,82	1,02	0,20
	30,0	1,38	1,44	1 927	0,90	1,20	0,30
	39,7	1,35	1,37	2 116	1,08	1,29	0,21
600°C	4,6	1,32	1,57	2 089	0,96	1,14	0,18
	20,2	1,35	1,66	2 303	0,94	1,07	0,13
	30,0	1,33	1,51	2 028	0,97	1,08	0,11
	39,7	1,35	1,38	2 169	1,10	1,19	0,09

Actuellement, ces résultats (sur Faulquemont 50/80) nous permettent de dire qu'à 600°C l'état de fusion est le meilleur. Or, la fusion passagère se passe avant 500°, là encore il faut mettre en cause le fluage qui abaisse la porosité par le fait de la compression entre 500 et 600°. Pour 600° la pression de 4,6 kg/cm² donne un moins bon résultat que les trois autres pressions qui conduisent à des valeurs à peu près équivalentes parce qu'il y a eu fluage. En conclusion pour le moment nous dirons que pour obtenir un aggloméré où les grains sont soudés, il faut que non seulement au cours de la fusion passagère il y ait eu gonflement mais encore que la pression soit choisie de façon à ce qu'un fluage (et non pas un affaissement brutal) suive la période de gonflement pendant que la température du produit s'élève de 500 à 600°C.

2. - CAS DE LA PRESSION INSTANTANÉE : FABRICATION DE L'ANTHRACITE ARTIFICIEL -

Nous avons mis au point dans les laboratoires de l'Institut de Minéralogie un appareil permettant de fabriquer des agglomérés d'anthracite artificiel par application d'une pression instantanée. Les recherches se sont dirigées dans ce sens en raison des nécessités techniques. En effet, quoique les pressions nécessaires dans l'appareil LONGCHAMBON soient faibles, leur réalisation sur le plan industriel tout au long de la montée en température est assez délicate. Aussi, a-t-on pensé au système de la roue mouleuse. Le charbon serait chauffé jusque vers 400° par exemple en zone fluidisée, puis aggloméré dans une roue mouleuse, un dernier four portant les agglomérés à 550° - 600° ; ceci reprenant au fond un procédé étudié avant 1939 par Monsieur le Professeur LONGCHAMBON. Avant de s'engager dans la fabrication par roue mouleuse, un test très important devait être fait ; c'est le but de l'appareil PI 4 B.

Description de l'appareil PI 4 B - (Graphique 41, page 47)

Les caractéristiques du four sont les mêmes que celles du four équipant le volumètre L. LONGCHAMBON ; il est d'ailleurs alimenté par le même dispositif de régulation, les fiches unipolaires se branchant indifféremment sur l'un ou l'autre four. Le système de repérage de température est également connu. Le fourreau est prévu sur cet appareil pour 4 grammes de charbon et deux pastilles de graphite.

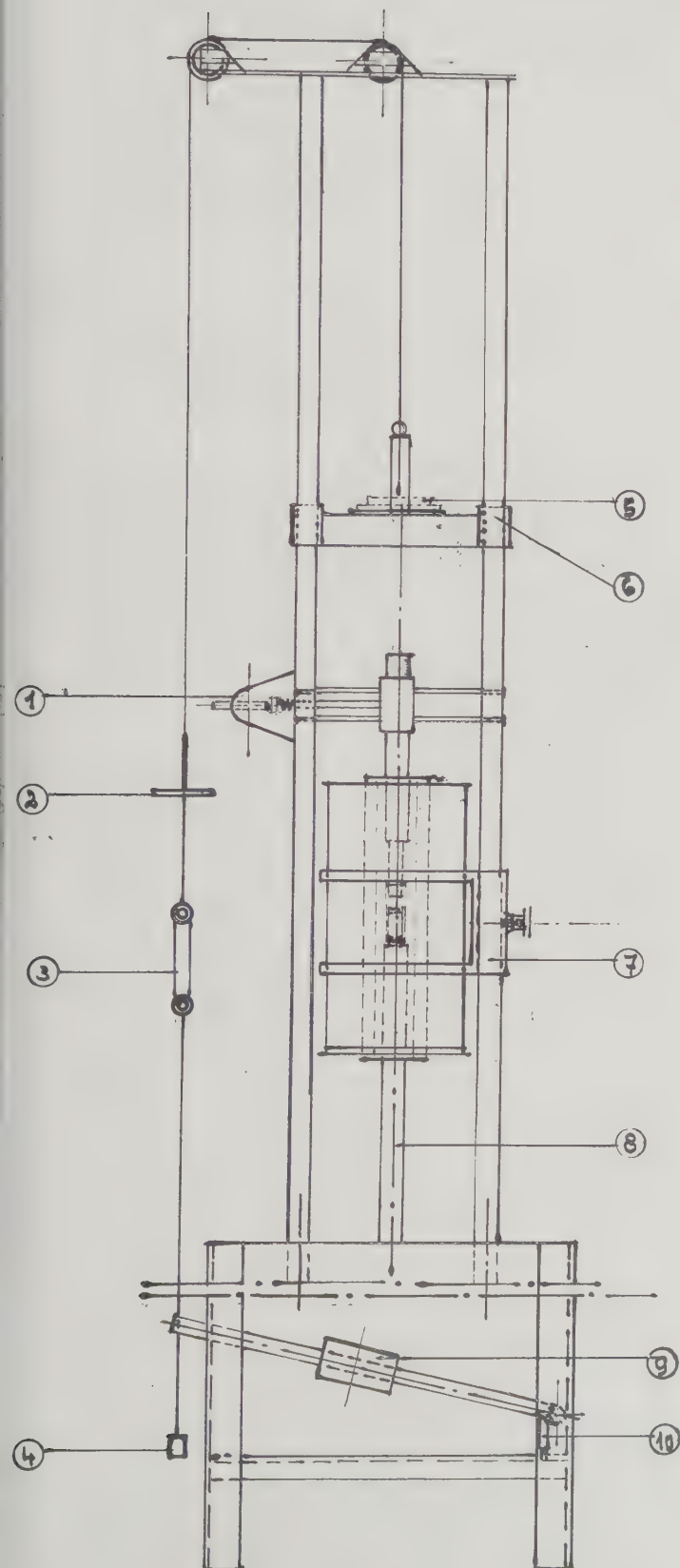
Le chauffage du charbon est effectué jusqu'à une température convenable - que les essais ultérieurs détermineront - le piston étant maintenu à environ 5 mm au-dessus de la pastille supérieure grâce à une tige venant se caler dans une gorge creusée dans la partie supérieure du piston. De cette façon, le charbon ne subit aucune contrainte extérieure durant le premier chauffage.

A l'approche de la température voulue l'opérateur place des disques de plomb (5) préalablement tarés sur le mouton (6) et à l'aide de la poignée de manoeuvre (3) élève le mouton à la hauteur choisie. Pour appliquer la pression instantanée il suffit de lâcher la poignée et les opérations s'effectuent d'elles-mêmes dans l'ordre automatique suivant :

- a)- le disque de commande (2) entraîné par le poids du système vient faire pivoter la tige du système de libération du piston ; le ressort fait avancer vers la gauche la tige qui maintient le piston (1) et ainsi le piston tombe. Il est facile de régler la position du disque (2) pour que le piston soit libéré juste avant l'arrivée du mouton.
- b)- le mouton frappe le piston qui transmet ainsi au charbon l'énergie de compression.
- c)- le poids compensateur en plomb (4) du mouton continue par inertie de s'élever de quelques millimètres ce qui est suffisant pour relever le bras de levier supportant le contre-poids (9) et l'ergot de maintien (10) à son tour libéré pivote autour de son axe : le bras de levier qui n'est

GRAPHIQUE 41

Appareil P 14 B



- (1) Système de libération du piston
- (2) Disque de commande
- (3) Poignée de manoeuvre
- (4) Poids compensateur du mouton
- (5) Charge
- (6) Mouton
- (7) Fixation mobile du four
- (8) Piston inférieur fixe
- (9) Contre-poids
- (10) Ergot de maintien

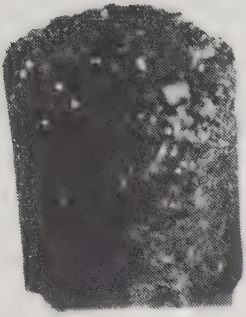
plus maintenu retombe et le contre-poids remonte d'environ 10 cm (ce qui est suffisant) le mouton et sa charge ; le contre-poids est réglable sur le bras de levier suivant la charge à remonter.

Quelques résultats :

Le charbon essayé est un Faulquemont 20/30 ; examinons les photographies jointes.

Le premier groupe (page 49) montre les agglomérés fabriqués par le volumètre. Le produit obtenu avec 1,5 kg/cm² est très médiocre, mais dès 4,6 kg/cm² l'amélioration est sensible et se poursuit jusqu'à 30,0 kg/cm² où l'on a un cylindre à faces lisses et d'aspect fondu. La pression de 39,7 ne donne pas un produit meilleur.

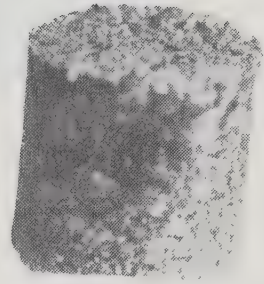
Le deuxième groupe (page 50) est relatif aux résultats du PI 4 B. La charge de 5,75 kg lâchée à 0,50 mètre a été appliquée à diverses températures. Si l'on compare aux courbes enregistrées (Graphique 42, page 51) grâce au volumètre LONGCHAMBON c'est à la fin de la contraction que le produit est le plus réussi à 410°. Ceci se comprenant par le fait que le charbon sans pression ne change pas de volume, mais la charge appliquée lui fait décrire brutalement le fluage et ainsi forme l'aggloméré à 450°.



1,5



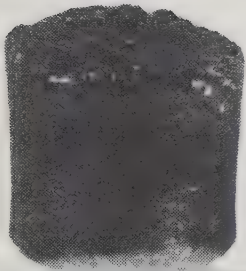
4,6



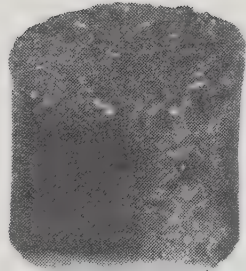
10,5 kg/cm²

510 °C

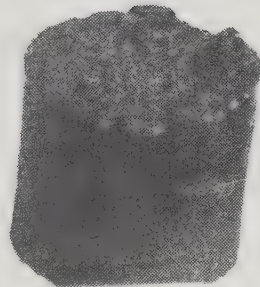
FAULQUEMONT 20/30



20,2



30,0

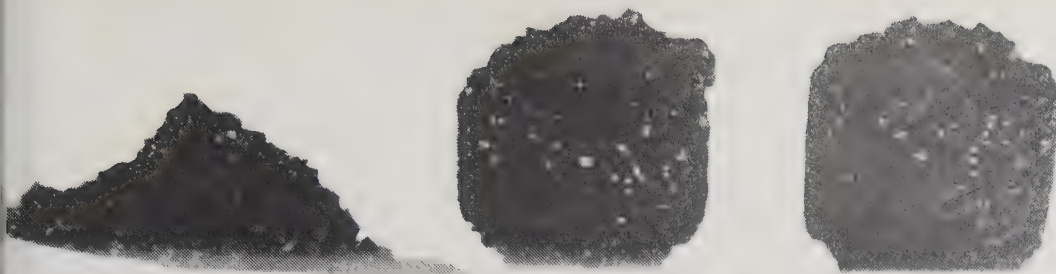


39,7 kg/cm²

510 °C

FAULQUEMONT 20/30

50



350

360

370 °C

FAULQUEMONT 20/30



380

390

400 °C

FAULQUEMONT 20/30

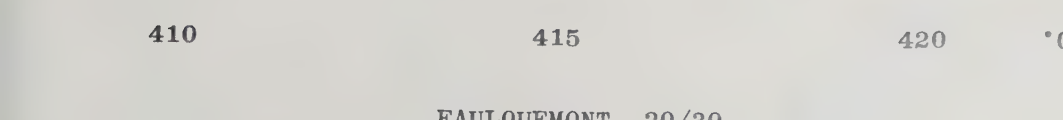


410

415

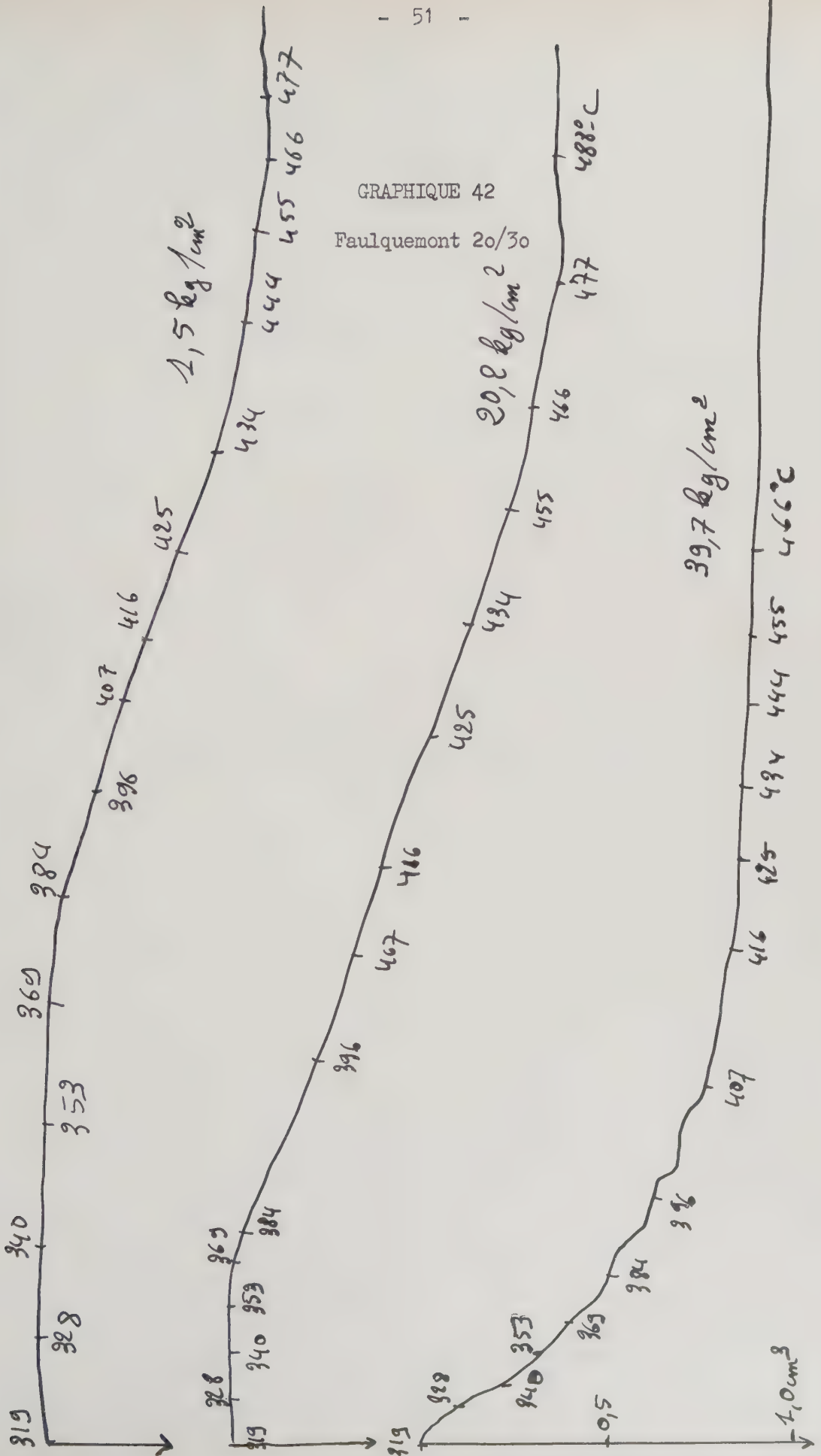
420 °C

FAULQUEMONT 20/30



GRAPHIQUE 42

Faulquemont 20/30



- Chapitre troisième -

—oOo—

OBLITERATION DE LA FUSION PASSAGERE PAR ACTION
DU SOUFRE.

—oOo—

A. - DIFFICULTE OXYDATION DES ECHANTILLONS -

Les essais complets sur un charbon donné à divers mélanges avec du soufre durent une quinzaine de jours. Au début pour avoir un échantillon homogène on préparait une importante quantité de charbon, mais on s'est vite aperçu que l'oxydation jouait un rôle plus important qu'attendu sur l'action du soufre, c'est ce qu'illustrent les courbes du Graphique 43, page 54 : les effets de droite ont été enregistrés huit jours après ceux qui sont à gauche. Il est manifeste que les essais à 1,5 - 2,5 et 3,5 % ne sont pas intercalés respectivement entre 1 et 2, 2 et 3, 3 et 4 %. Pour éviter cette difficulté on prépare un échantillon homogène de 500 g de charbon tel que la majorité des grains soit comprise entre 1 et 2 mm puis on le répartit dans une vingtaine de flacons dans lesquels il est conservé sous eau. Les portions sont essorées, séchées et broyées au fur et à mesure des besoins.

300 350 400 450°C $\rightarrow \theta$

$$S = 0\%$$

GRAPHIQUE 43

Ste Fontaine 15/30

$$\Delta_{\text{one}} = 6,25\%$$

1%

1.5%

2%

2,5%

3%

3,5%

4%

- SOUFRE ET EFFET ARNU -

Les essais systématiques au dilatomètre sur les charbons Lorrains ont permis d'énoncer.

Dixième résultat expérimental :

Des additions croissantes de soufre à un charbon font décroître son gonflement jusqu'à l'annuler. La contraction est diminuée également mais dans une proportion moins importante et celle-ci est limitée inférieurement.

Pour fixer les idées, il faut de 3 à 5 % de soufre pour détruire le gonflement d'un charbon lorrain.

Les Graphiques 44, 46 et 48 (pages 56, 57 et 58) montrent quelques courbes dilatométriques illustrant l'énoncé précédent. Les Graphiques 45, 47 et 49 des mêmes pages indiquent les variations de la contraction et du gonflement en fonction des additions de soufre. En particulier la limite inférieure de la contraction est nettement visible pour le Faulquemont.

En réalité la diminution du gonflement est une forme de l'action du Soufre sur la plasticité du milieu. Si nous utilisons la représentation logarithme décimal de la rotation maximum (désigné dans la suite par $\log P$) en fonction de la teneur en soufre, nous obtenons le Graphique 50 (page 59) et nous énonçons :

Onzième résultat expérimental :

Le logarithme de la plasticité maximum décroît linéairement avec l'accroissement de la teneur en soufre.

Si nous repérons les températures de début, de maximum et de fin de plasticité, alors nous avons le Graphique 51 de la même page.

Douzième résultat expérimental :

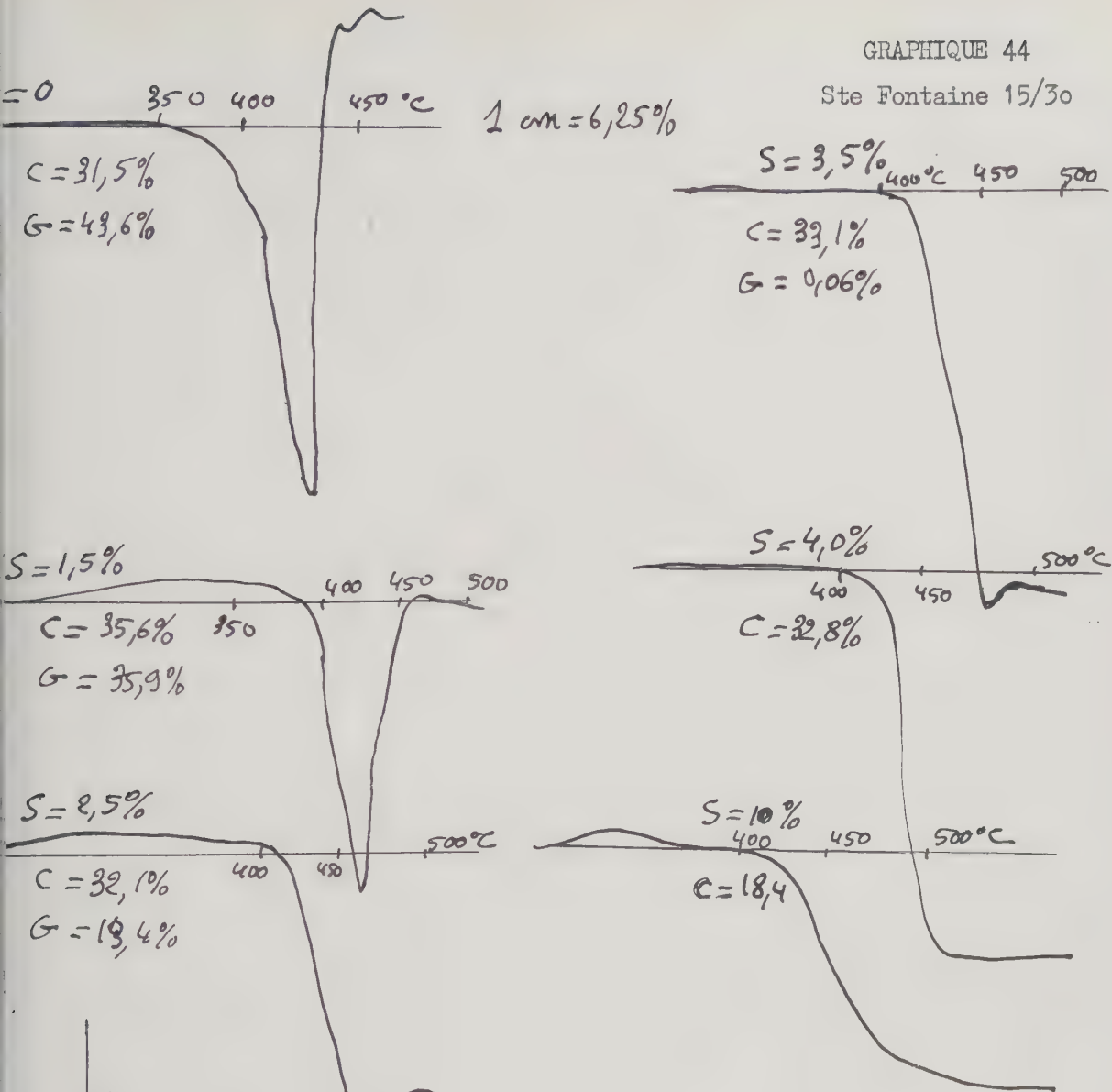
L'addition de soufre :

- a)- abaisse régulièrement la température de fin de plasticité -
- b)- abaisse jusqu'à une certaine limite la température de plasticité maximum -
- c)- fait passer par un minimum la température de début de plasticité -

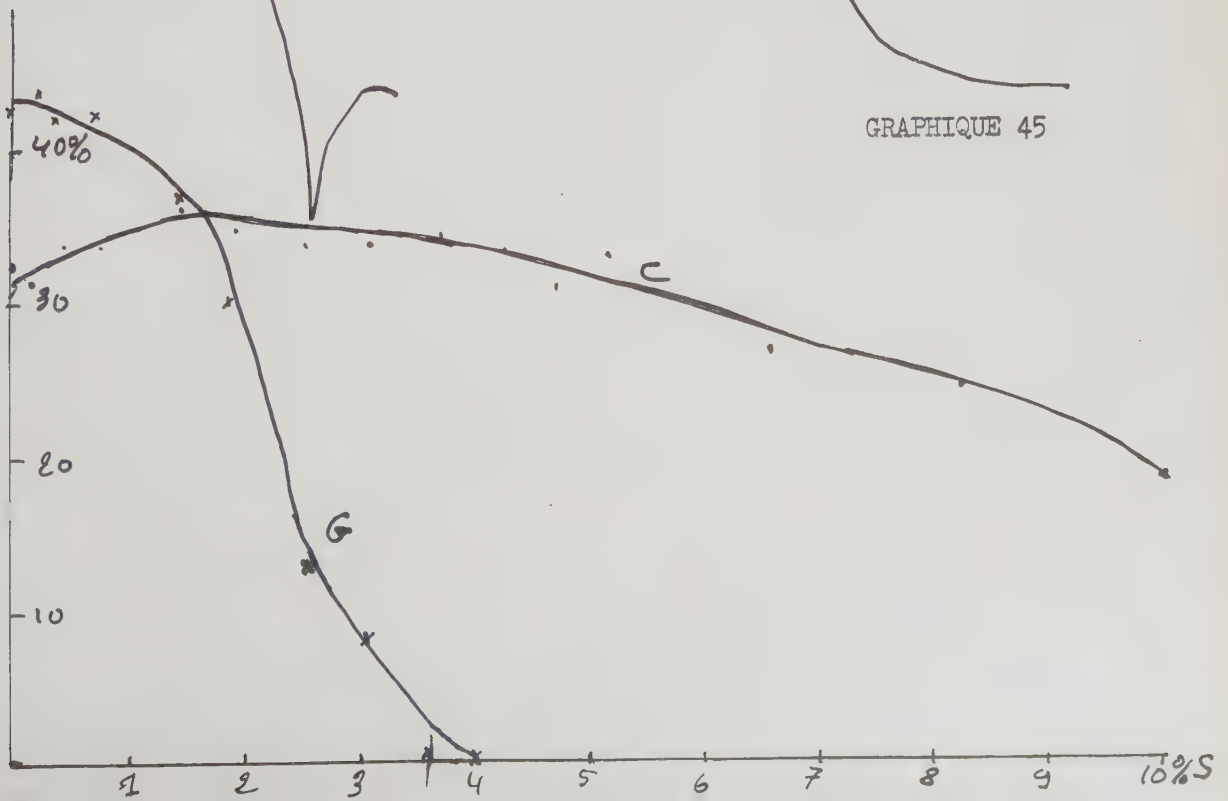
Il était facile de dresser le Graphique 52 (page 60) liant la plasticité au gonflement en éliminant la "variable Soufre". Il est assez curieux de constater qu'il s'agit d'une "courbe en S".

GRAPHIQUE 44

Ste Fontaine 15/30

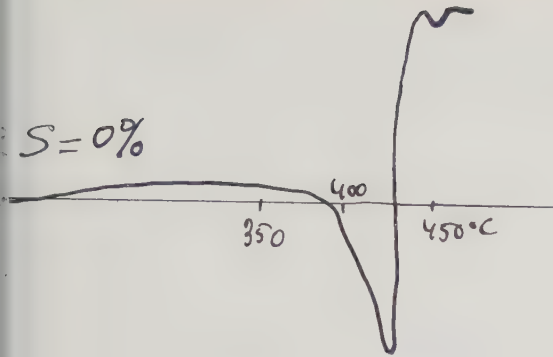


GRAPHIQUE 45

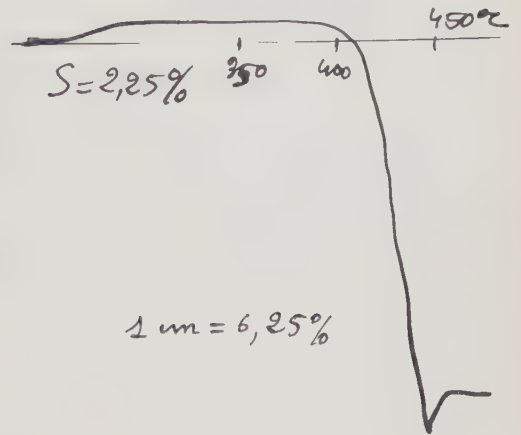


GRAPHIQUE 46

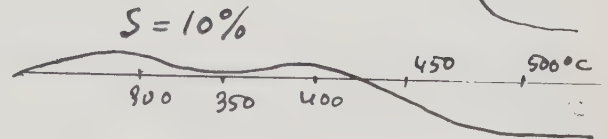
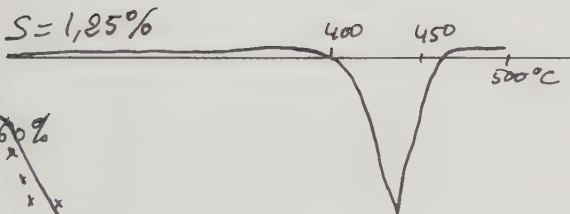
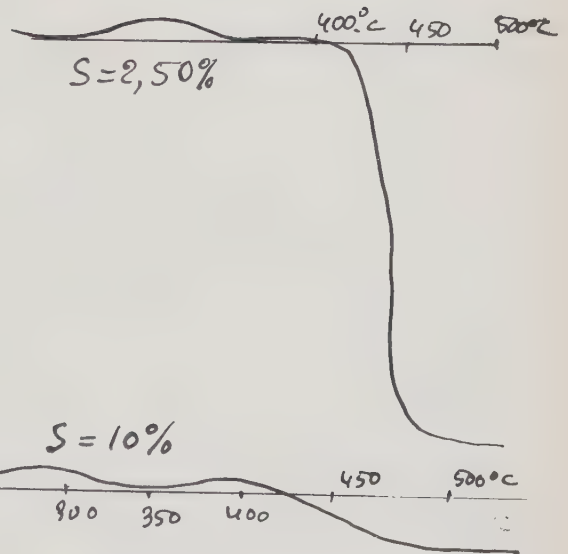
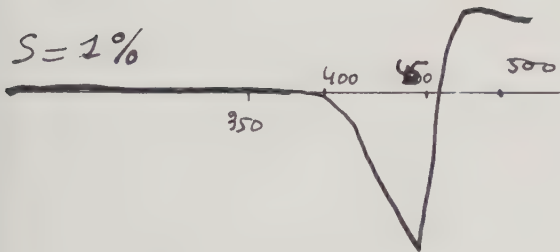
Saint-Charles o/6



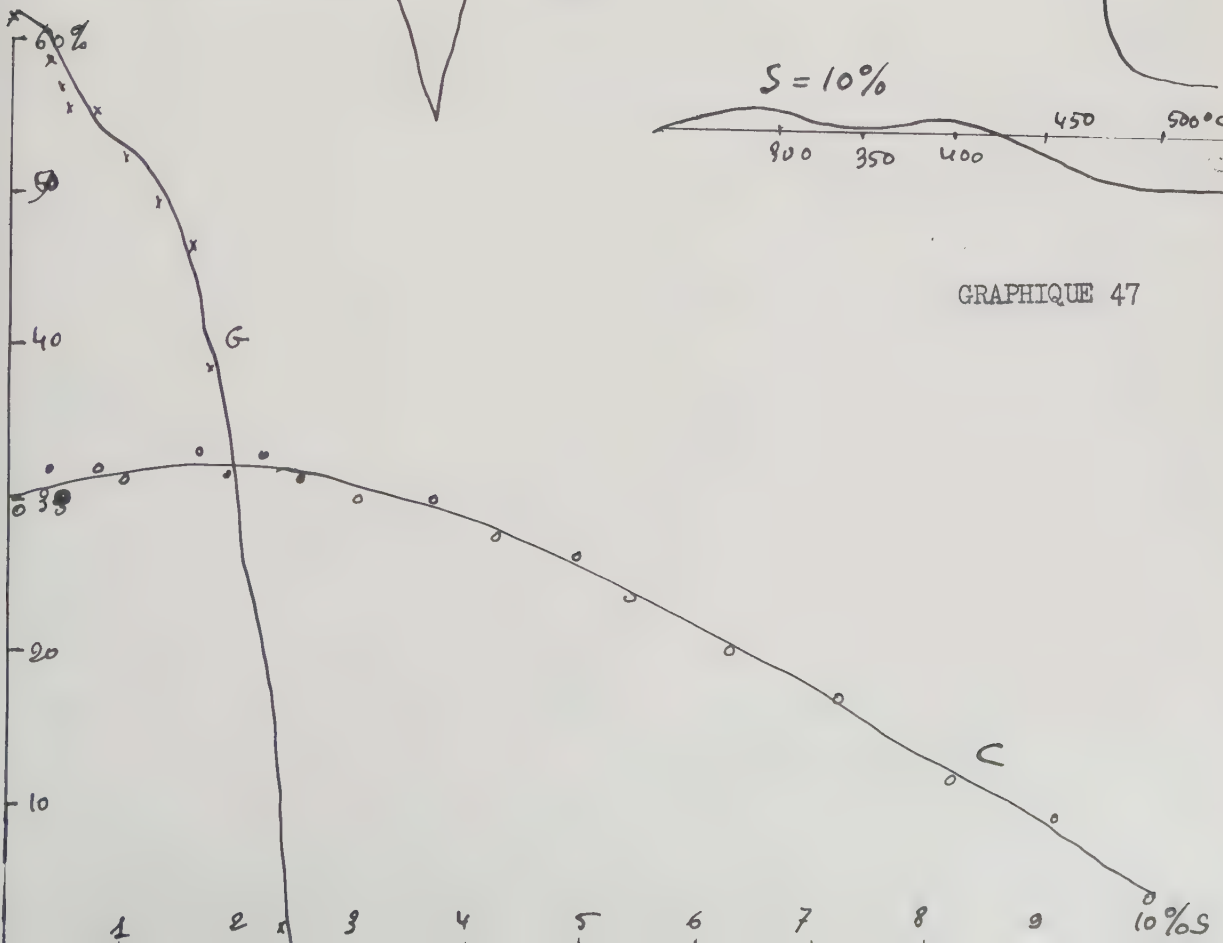
1 cm = 14,3%

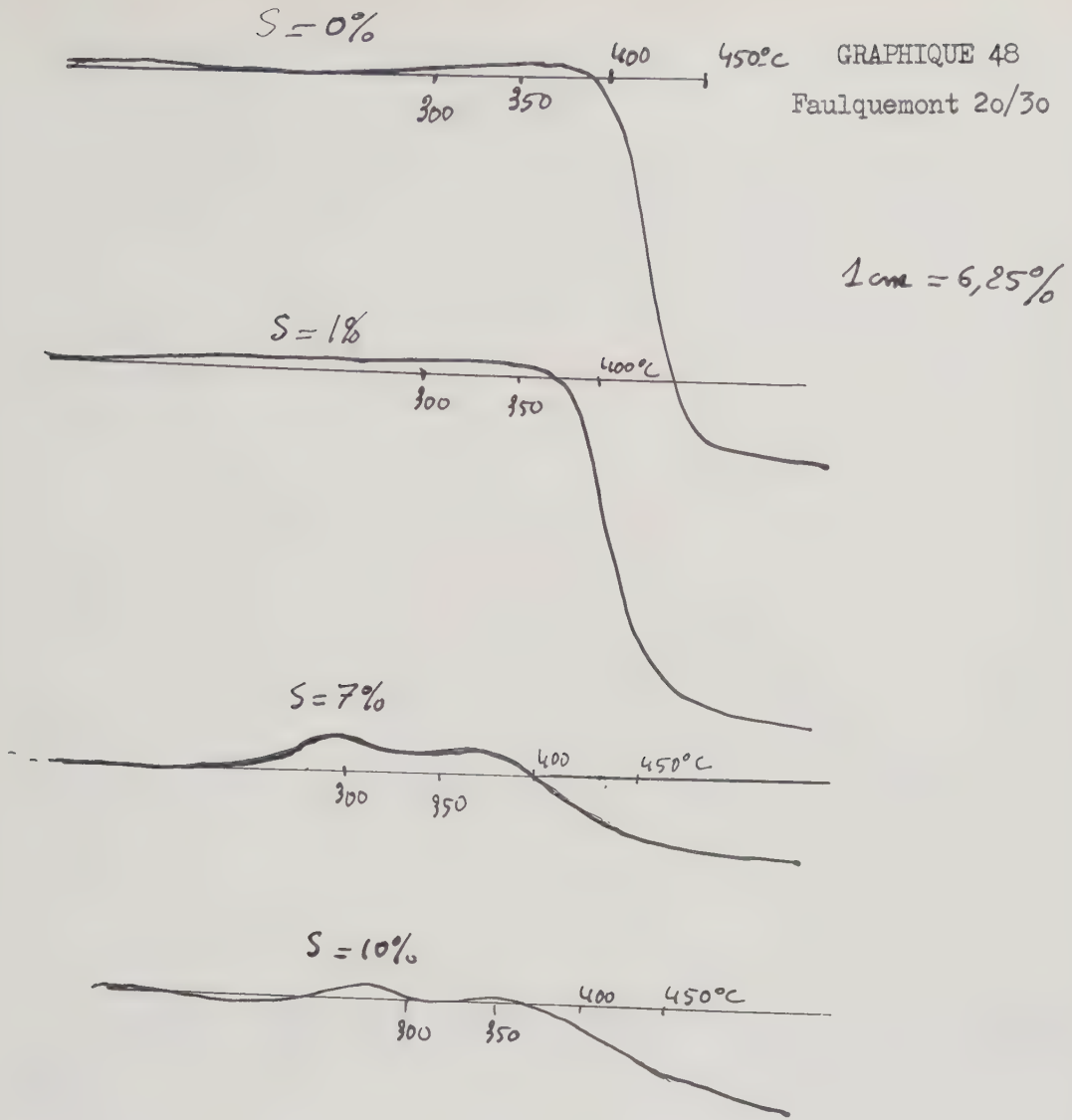


1 cm = 6,25%

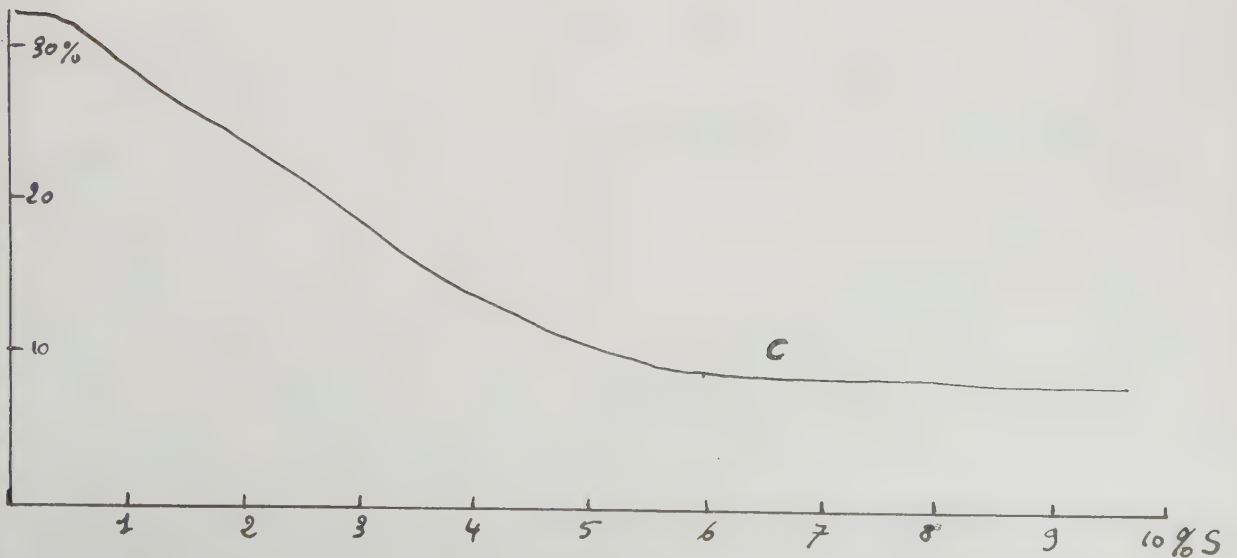


GRAPHIQUE 47



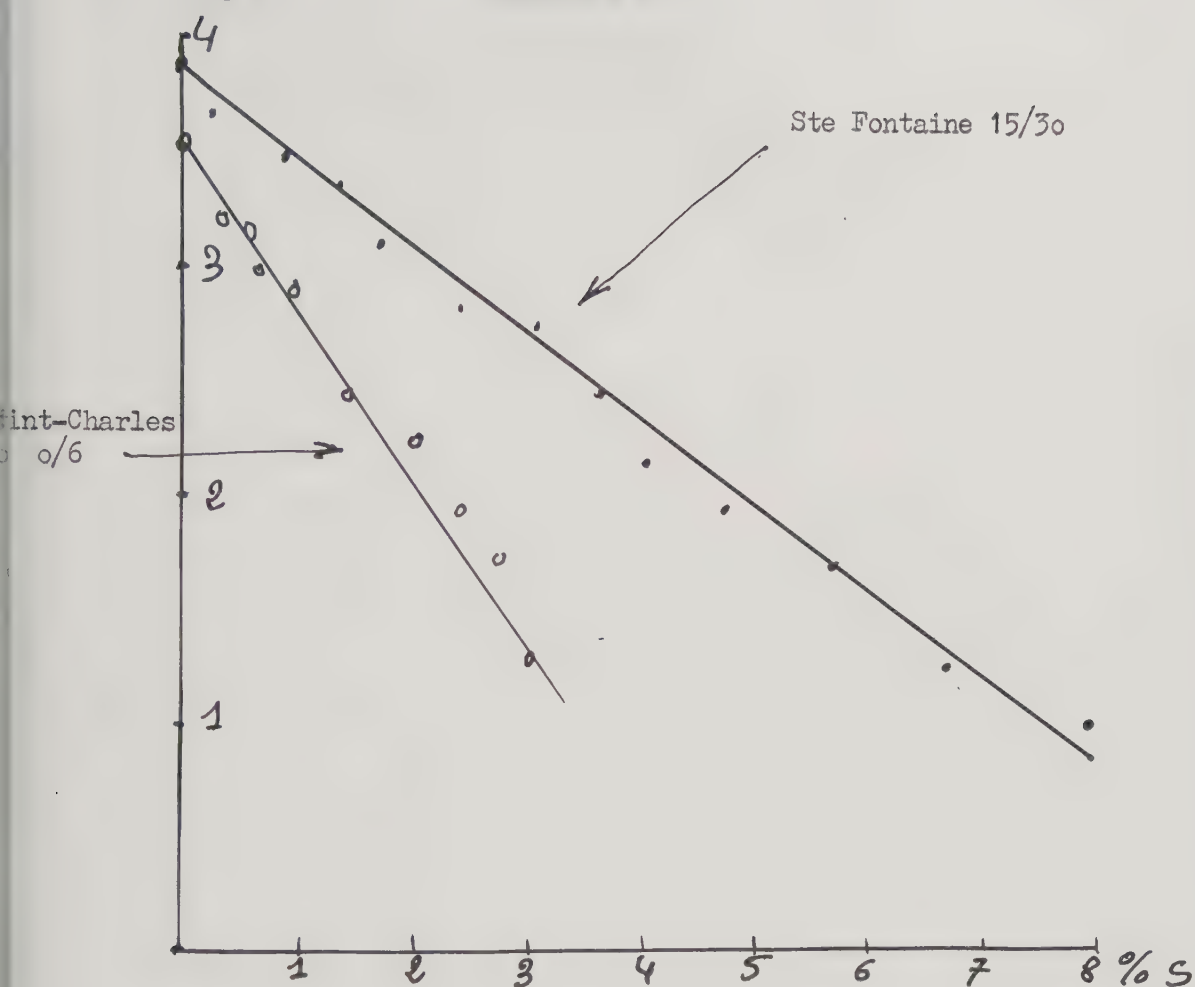


GRAPHIQUE 49



$\log L$

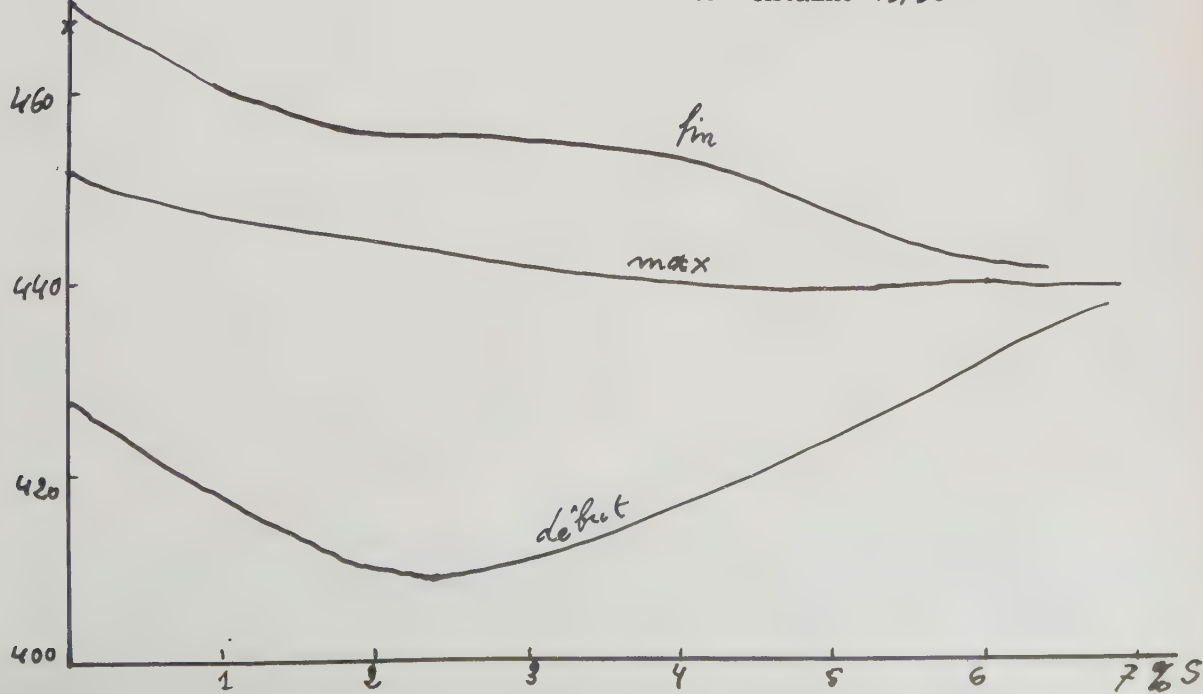
GRAPHIQUE 50



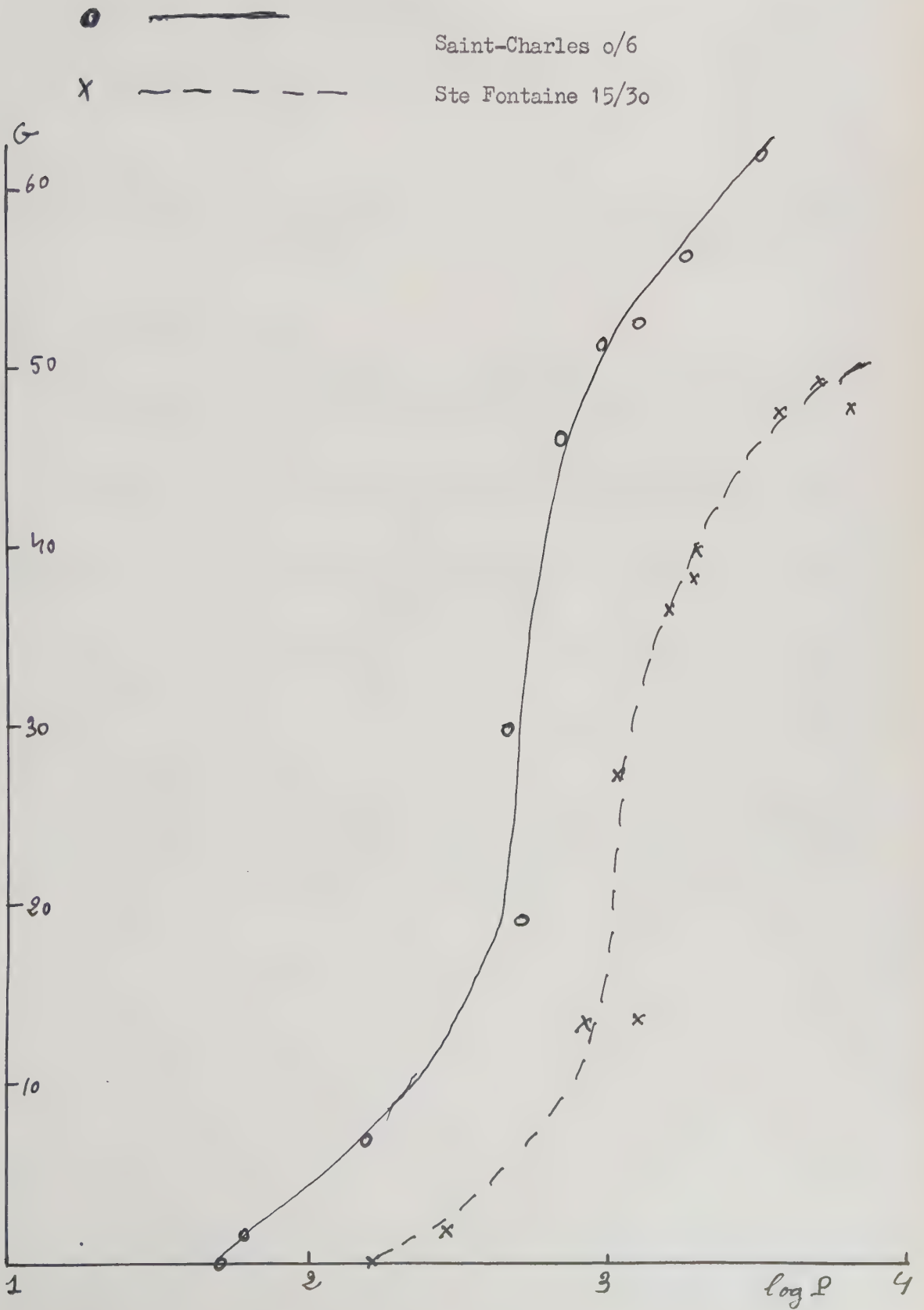
$480^{\circ}C$

GRAPHIQUE 51

Ste Fontaine 15/30



GRAPHIQUE 52



- L'EFFET DU SOUFRE A 250°C -

Plaçons dans le dilatomètre un échantillon de charbon additionné de Soufre, élevons la température à 3°/minute jusqu'à 100°C, puis laissons-le à cette température 25 minutes pour évaporer toute l'humidité ; enfin, à raison de 3°/minute amenons-le à 250°C et laissons la température à cette valeur ; l'enregistrement des dilatations donne une courbe comme celle du Graphique 53 (page 62).

Ce gonflement passager qui a la forme d'une "bosse" a été enregistré sur tous les charbons lorrains. L'amplitude de cette bosse en fonction de la teneur en soufre est reportée pour 3 charbons sur le Graphique 54 (page 62).

Treizième résultat expérimental :

Entre 200 et 250° le soufre crée une augmentation passagère du volume du charbon quel qu'en soit son type. L'amplitude de cet effet atteint une limite pour 6 % de Soufre. Cette limite dépend du charbon.

Or cet effet n'est pas seulement visible avec un dilatomètre. On peut aussi le mettre en évidence avec une thermobalance.

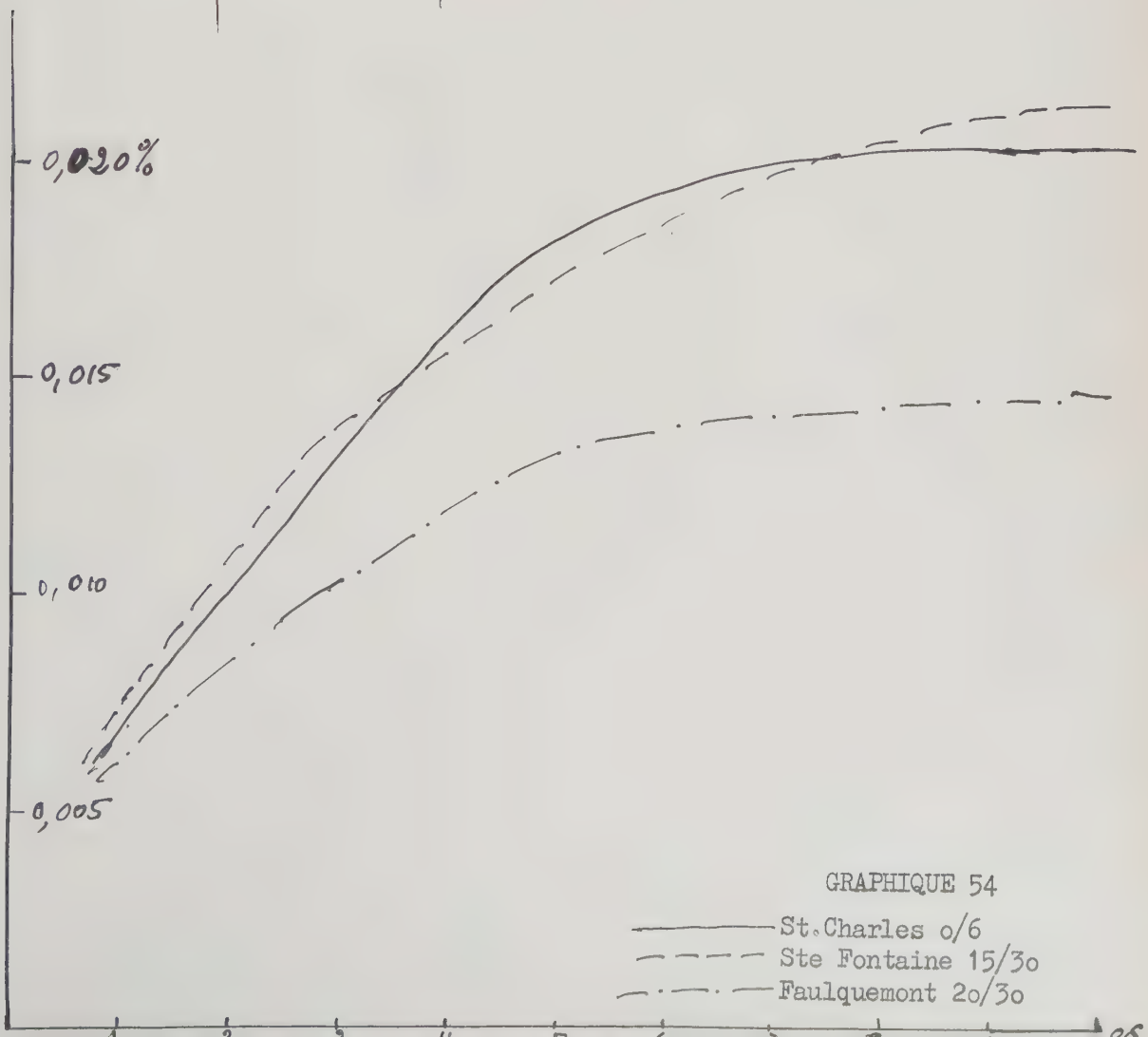
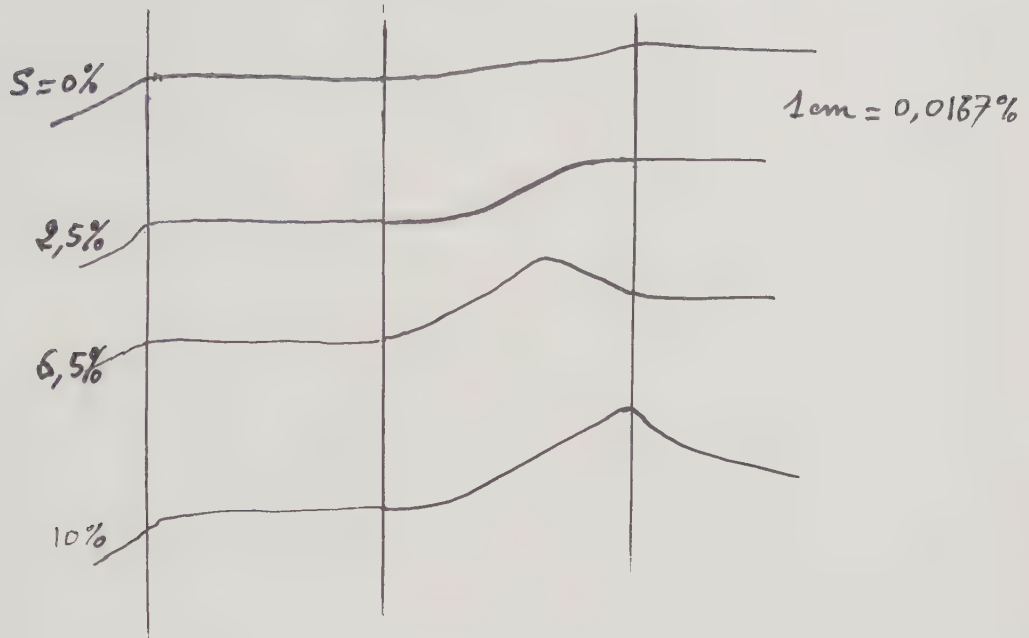
Ainsi le Graphique 55 (page 63) donne pour le Faulquemont 20/30 trois courbes thermopondérales : pour le charbon pur, puis 5 et 10 % de soufre. Ce phénomène a été trouvé sur tous les charbons lorrains.

Le Graphique 56 (page 64) donne la perte de poids mesurée de 150 à 250° pour les trois charbons étudiés plus haut.

Quatorzième résultat expérimental :

La perte de poids d'un charbon est indépendante de la quantité de soufre ajoutée. Tout se passe comme si le départ d'une certaine quantité de matières volatiles était avancé d'une centaine de degrés. Cette quantité croît avec le soufre ajouté jusqu'à une limite dépendant du charbon.

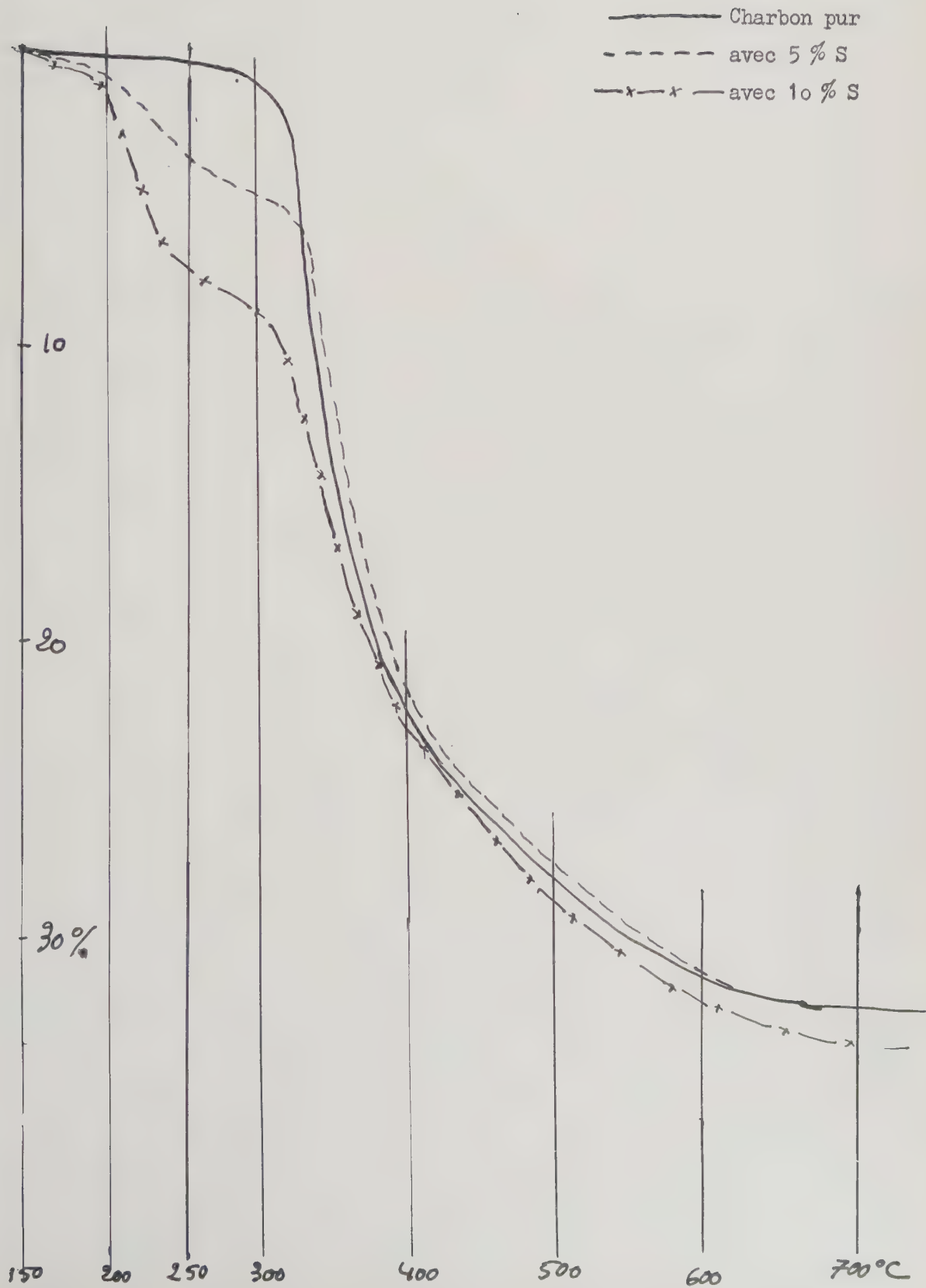
GRAPHIQUE 53
Ste Fontaine 15/30



GRAPHIQUE 54

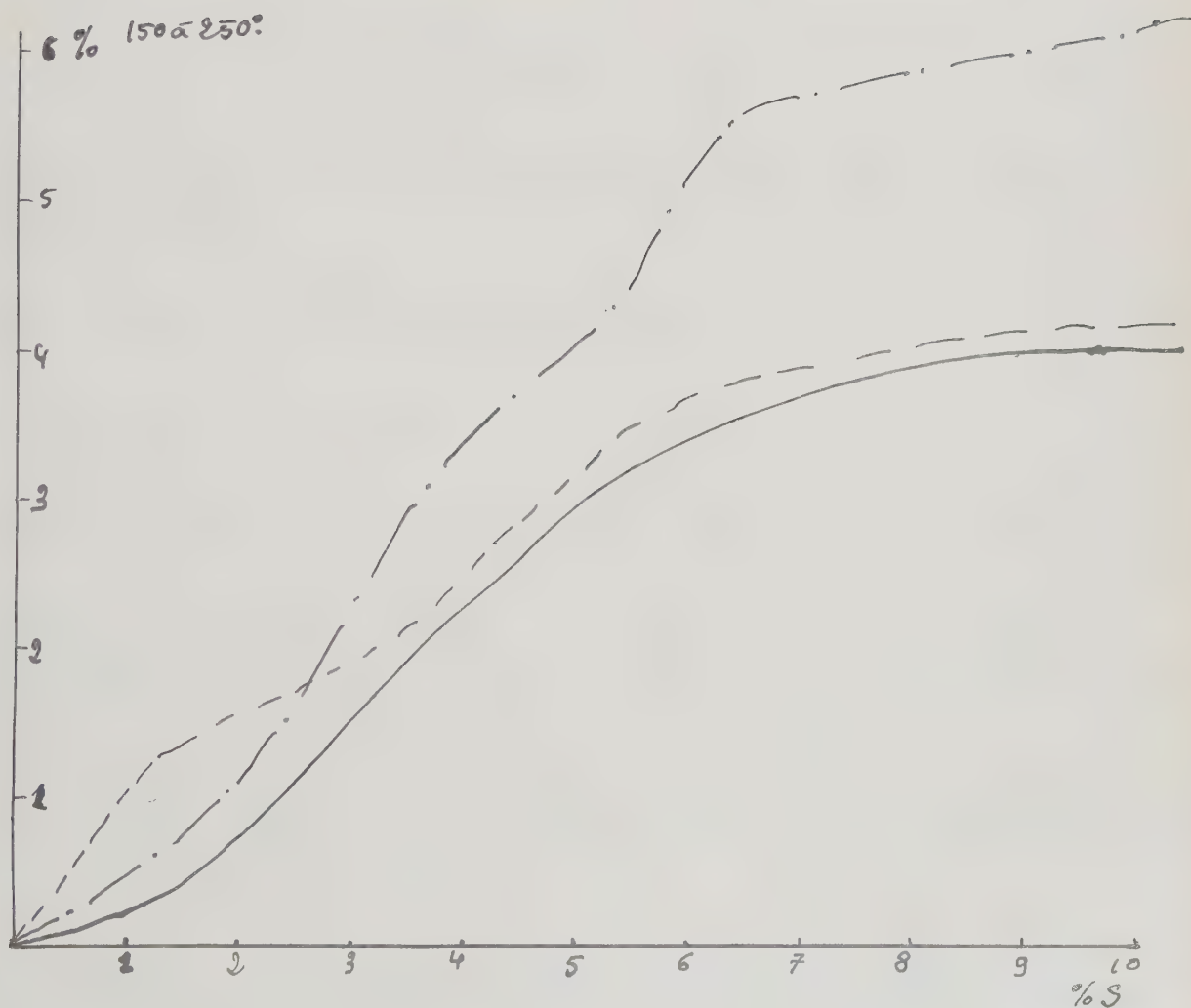
— St. Charles 0/6
- - - Ste Fontaine 15/30
- . - Faulquemont 20/30

GRAPHIQUE 55
Faulquemont 20/30



MIQUE 56

Saint-Charles 0/6 —————
 Sainte Fontaine 15/30 - - - - -
 Faulquemont 20/30 — • — • —



- OXYGENE - SOUFRE - SELENIUM ET TELLURE -

Si l'on ajoute du Sélénium au charbon à la place du Soufre, on observe également la diminution du gonflement et de la plasticité. Mais ce qu'il y a d'important à signaler c'est que pour un Saint-Charles B 30/50 par exemple il faut 4 % de Soufre pour détruire le gonflement et 9,82 % de Sélénium.

De façon plus précise ce charbon pur donne 40 % de gonflement, 1 % de soufre le ramène à 30 %; pour obtenir ce gonflement on s'aperçoit qu'il faut 2,45 de Sélénium ; or sachant que les masses atomiques sont :

$$S = 32,06$$

$$Se = 79,0$$

on retrouve leur rapport.

Par contre en opérant avec le tellure, quelles que soient les quantités de cet élément qui sont ajoutées au charbon, le gonflement demeure inchangé.

Dès lors on a tracé les courbes thermopondérales (Graphique 57, page 66) on notera l'effet 250 du Soufre reporté entre 300 et 350 pour le sélénium, c'est à-dire avant la fusion passagère, et de 550 à 650 pour le tellure, donc après la fusion passagère.

Le tellure réagit alors sur le charbon comme les 3 autres métalloïdes mais trop tard pour agir sur la plasticité du milieu.

Quinzième résultat expérimental :

Le soufre et le sélénium ajoutés proportionnellement à leurs masses atomiques propres ont une action identique sur l'effet Arnu.

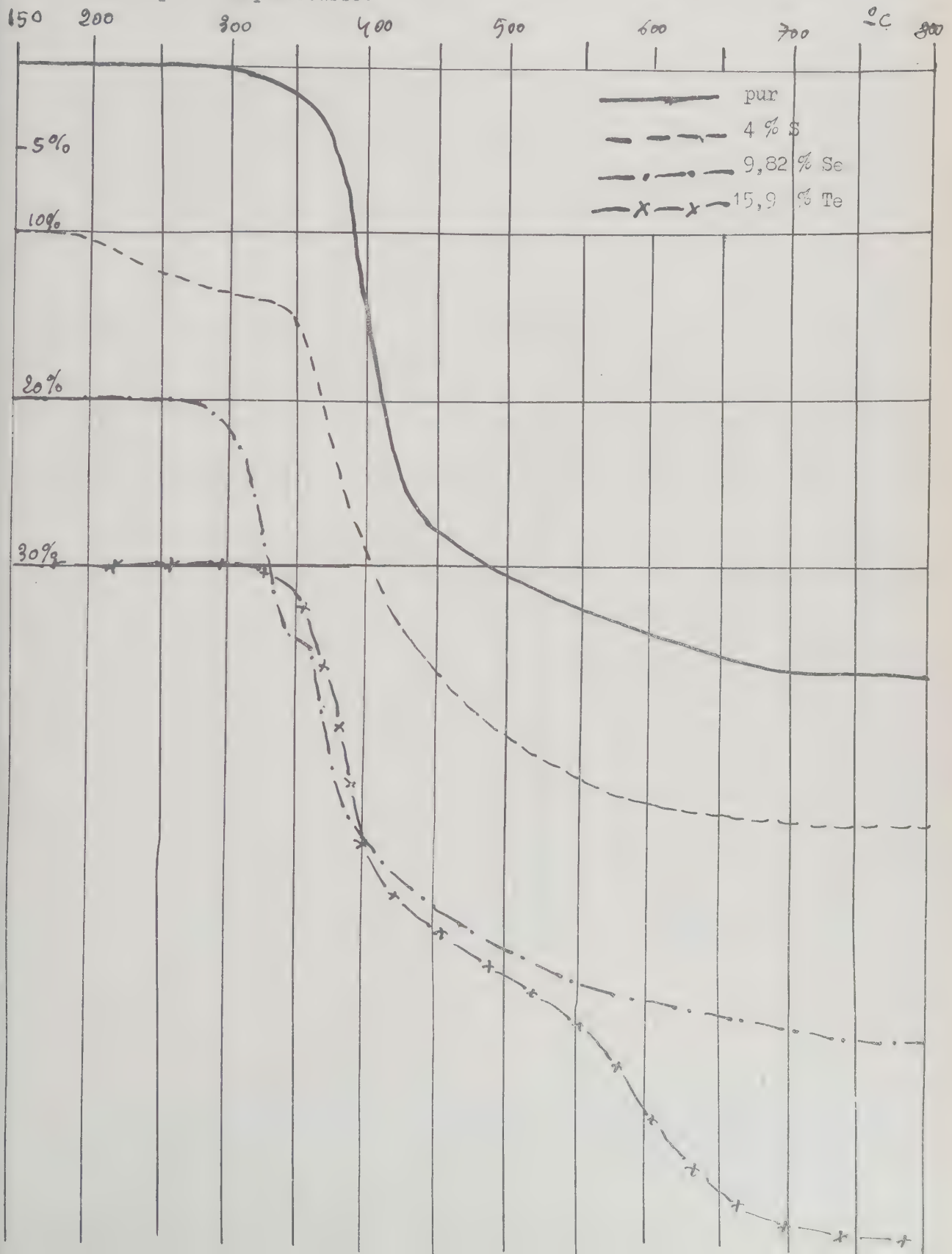
Mais dans ce cas nous venons de résoudre du même coup un problème qui n'avait pas reçu de réponse : étant donné un charbon, déterminer son degré d'oxydation. Jusqu'ici ce que l'on sait faire c'est doser les groupes fonctionnels à oxygène dans le charbon, par exemple (41), ou simplement peroxydes (42), ou encore étudier une destruction oxydante par le permanganate (43).

Mais l'on ne savait pas encore dire combien d'oxygène était fixé, pourtant ce problème présente un intérêt non seulement spéculatif mais aussi pratique : un stock de charbon est destiné à être cokéfié ; comment suivre son oxydation, en particulier quand risque-t-il d'altérer la qualité du coke.

La solution est très simple en étendant le quinzième résultat expérimental à l'oxygène : on trace pour le charbon frais la courbe gonflement/soufre. Ensuite quand on voudra évaluer l'oxydation on comparera le gonflement de l'échantillon prélevé sur le stock, comme $S = 32$ et $O = 16$, il suffira de diviser par 2 le pourcentage du soufre pour avoir en masse le pourcentage de l'oxygène ayant attaqué le charbon stocké.

GRAPHIQUE 57 - Saint-Charles B 30/50

Pour rendre le graphique plus lisible les ordonnées sont décalées de 10 % pour chaque courbe.



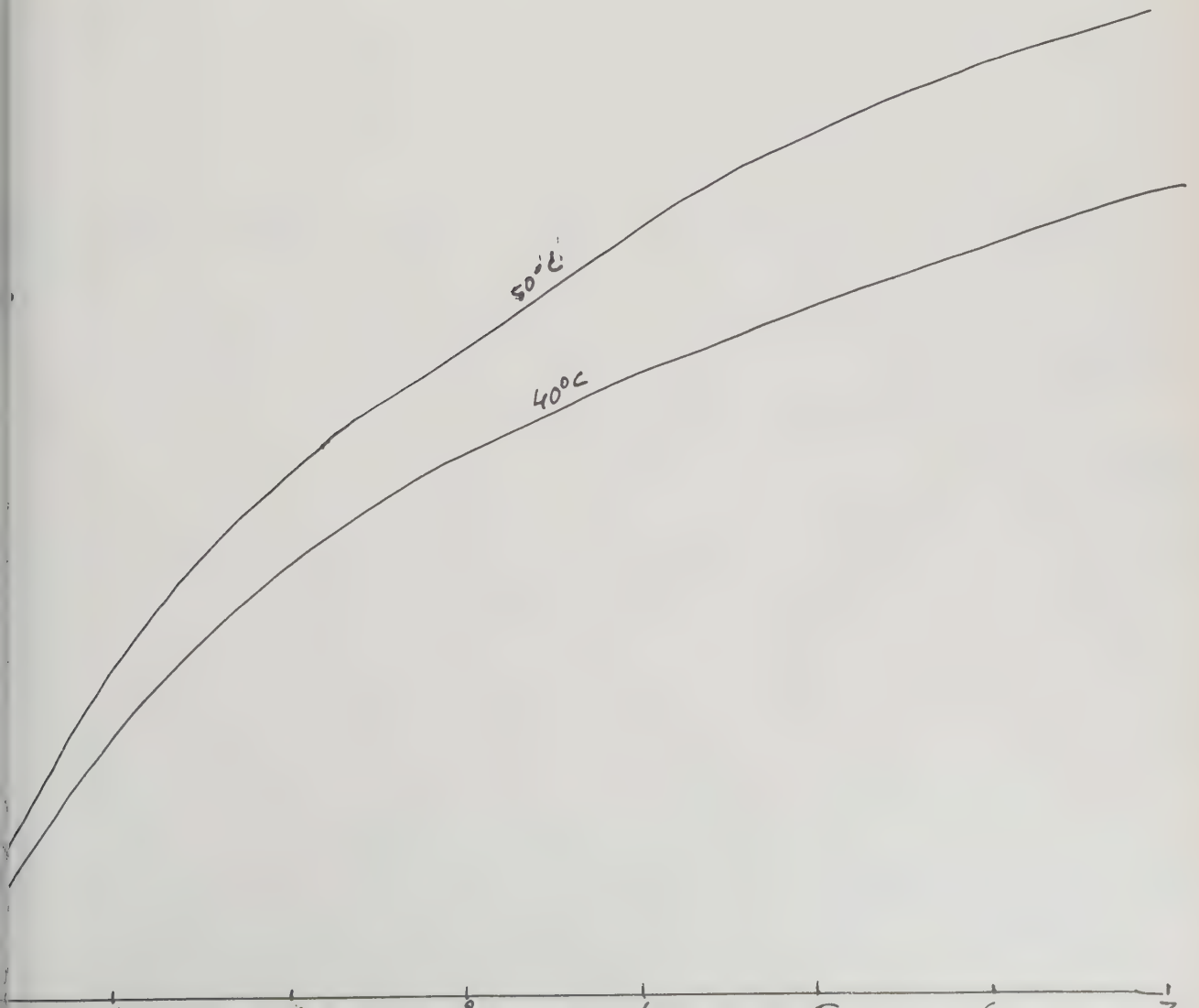
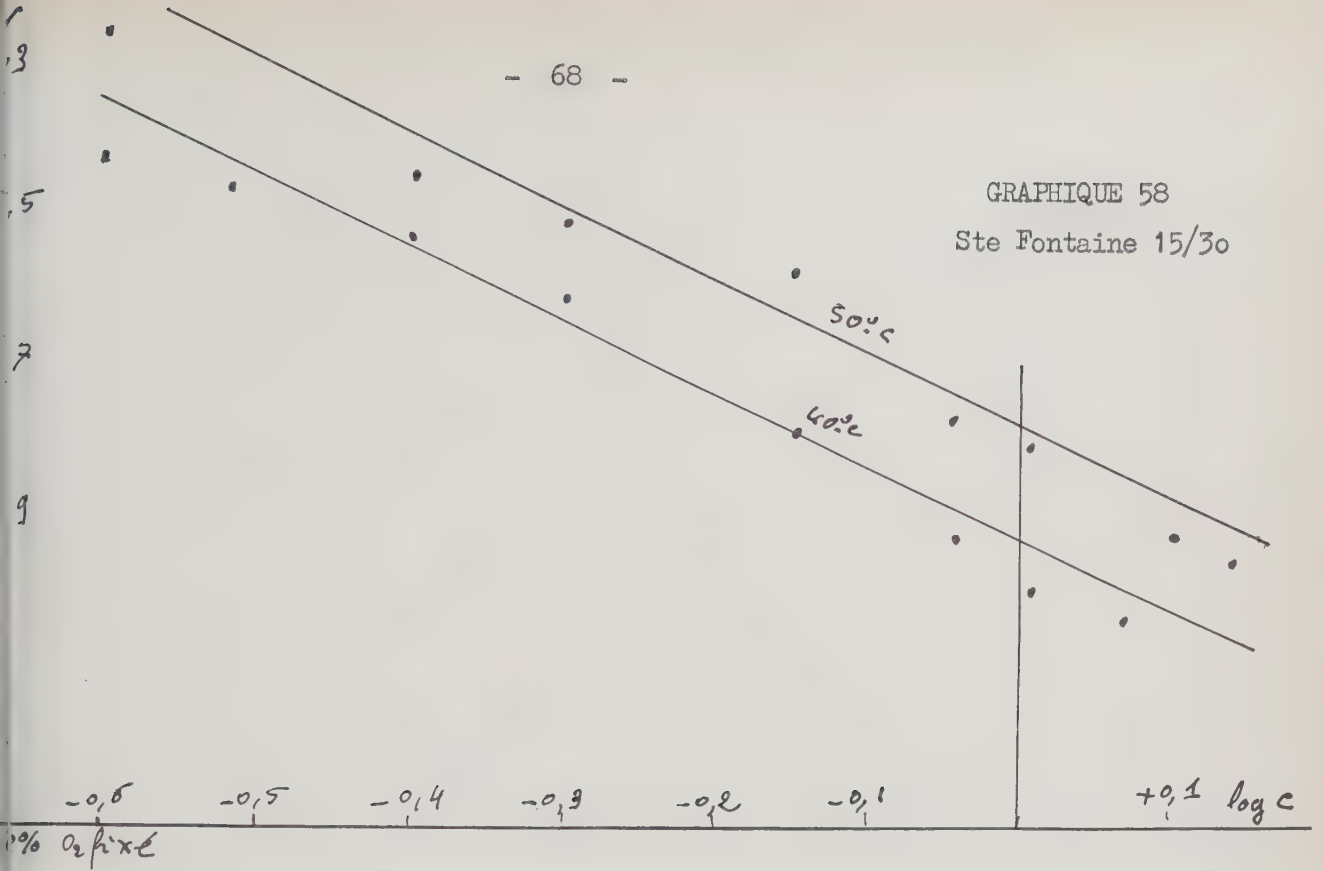
A titre d'exemple nous allons voir la cinétique de l'oxydation du Saint-Charles et du Ste Fontaine dont nous avons tracé précédemment la courbe gonflement/soufre.

Les deux charbons sont broyés finement, étalés sur deux plateaux. Ceux-ci sont placés dans une petite caisse de contreplaque recouvert de carton d'amiante. Une simple ampoule d'éclairage par incandescence reliée par un Vertex sensible au 1/10 de degré assure dans l'enceinte une température de 40 ou 50°C selon les besoins. Chaque jour on homogénéise les contenus des 2 plateaux et sur un échantillon de chaque charbon on fait un dilatomètre CHEVENARD pour mesurer le gonflement. En se reportant aux Graphiques 45 et 47, on déduit le % de Soufre correspondant en multipliant par $\frac{16}{32}$ le % d'oxygène fixé.

Durée d'oxydation en jours	Sainte-Fontaine				Saint-Charles			
	40° C		50° C		40 °C		50° C	
	g	%	g	%	g	%	g	%
1	42	0,40	39	0,50	55	0,20	52	0,35
2	32	0,65	36	0,80	52	0,35	47	0,50
3	36	0,80	30	0,95	48	0,45	43	0,60
4	31	0,90	23	1,15	47	0,50	40	0,65
5	27	1,00	16,5	1,30	45	0,55	35	0,70
6	25	1,10	11	1,35	43	0,60	30	0,75
7	22	1,20	12	1,45	40	0,65	26	0,80

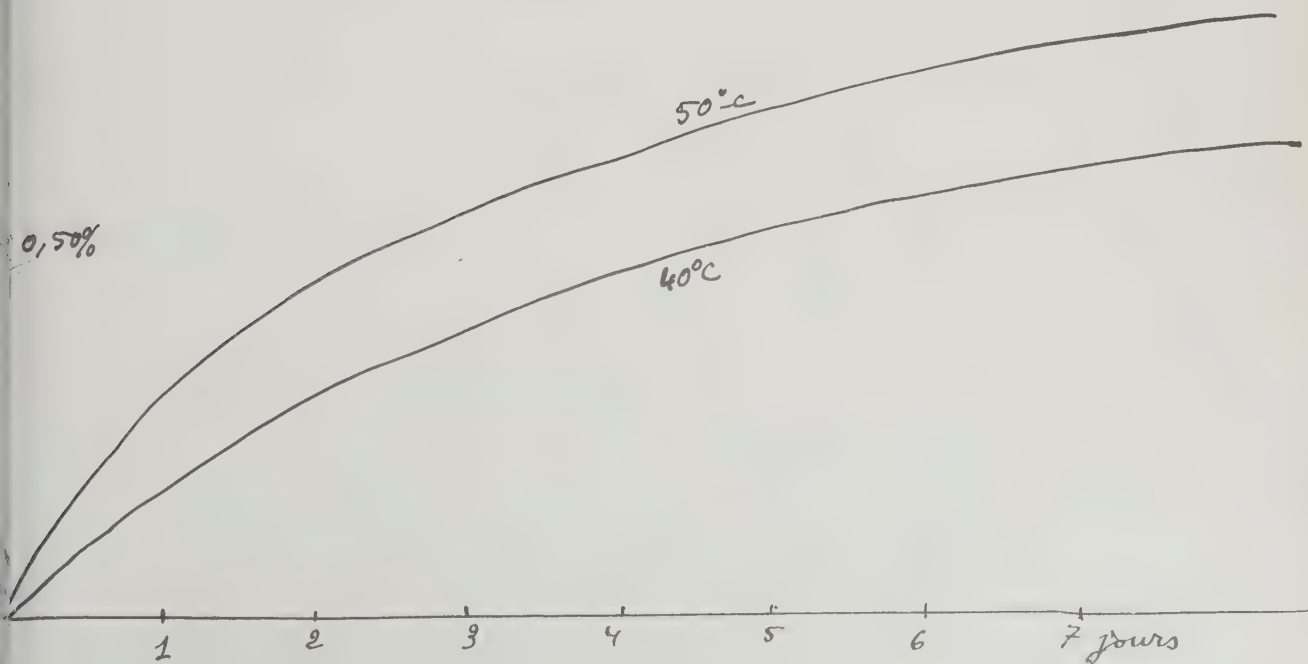
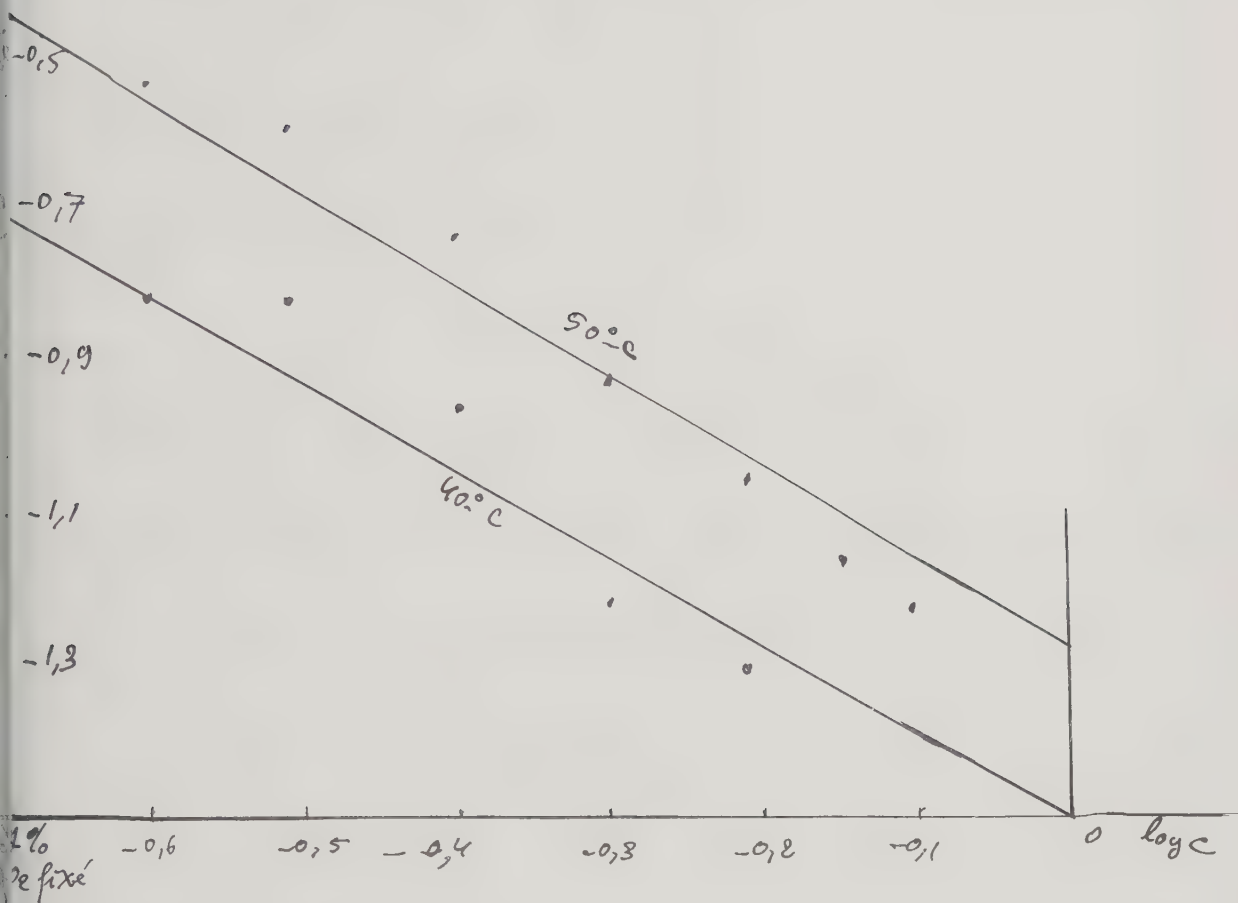
Sur les Graphiques 58 et 59 (pages 68 et 69) on a porté les pourcentages d'oxygène fixé en fonction du temps exprimé en jours (partie inférieure des graphiques.)

GRAPHIQUE 58
Ste Fontaine 15/30



log v
-0,3

GRAPHIQUE 59
Saint-Charles o/6



Les courbes sont les courbes de la fonction puissance. Si c désigne la concentration d'oxygène fixé, la vitesse d'oxydation est :

$$v = \frac{dc}{dt}$$

Les tangentes aux courbes ont donc en chaque point pour pente la vitesse pour la concentration correspondante.

Dans la partie supérieure des graphiques on a ainsi pu tracer $\log v$ en fonction de $\log c$. Or puisque :

$$v = kc^n$$

$$\log v = \log k + n \log c$$

Les pentes des droites sont les ordres des réactions et les ordonnées à l'origine les logarithmes des constantes de vitesse.

On constate que sur chaque graphique les droites sont parallèles, ce qui est la conséquence de l'évidence : l'ordre est indépendant de la température.

On trouve ainsi que pour le Saint-Charles l'ordre de la réaction d'oxydation est 1,16 et pour le Sainte Fontaine 0,92.

Pour les constantes de vitesse on obtient :

	Ste Fontaine	St.Charles
à 40°	0,11	0,032
50°	0,15	0,052

Le Sainte Fontaine est donc nettement plus sensible à l'oxydation que le Saint-Charles.

Il s'en déduit les coefficients thermiques de l'oxydation des deux charbons pour :

$$\text{Ste Fontaine} = 1,4 \quad \text{St.Charles} = 1,6.$$

Les 2 charbons sont par contre également sensibles à une même élévation de température.

Prenons la loi d'Arrhénius : $k = B e^{-\frac{E}{RT}}$

où B est le facteur de fréquence

E est l'énergie d'activation

$$R = 1,98$$

pour en déduire : $E = 4,62 \frac{\log k_2 - \log k_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$

dans notre cas : pour le Ste Fontaine : 7,04 Kcal/g

St. Charles : 10,30 Kcal/g

L'oxydation de ces charbons nécessite donc peu d'énergie et de ce fait est aisée.

Chapitre Quatrième

—○○○—

Formules fondamentales de la génèse
des micelles

—○○○—

A. - INTRODUCTION GENERALE

Nous nous proposons d'utiliser la représentation continue du charbon avant la fusion passagère, la transformation de la " macromolécule " en " micelles " pour expliquer la pseudo-fusion du charbon par l'apparition d'une discontinuité effective. Dès lors nous verrons revenir la vieille théorie des bitumes mais sous une forme tout à fait nouvelle. Nous montrerons alors que ceci permet de retrouver les propriétés des charbons lorrains et en plus celles mises en évidence par le travail expérimental qui vient d'être succinctement exposé. Le développement de cette théorie nous suggérera d'ailleurs de nouvelles séries d'expériences qui ne démentiront pas les prévisions des calculs.

Pour être sincère disons tout de suite que l'exposé qui va être fait ne correspond pas au processus même de la genèse de cette théorie. Certaines interprétations (influence de la loi de chauffe, plasticité, départ des matières volatiles, pression de plasticité, hydrogène cokéfiant) avaient été trouvées plusieurs mois, voire même un an avant les formules fondamentales. Or celles-ci ont permis de faire la synthèse de tous ces phénomènes après adaptation des interprétations. Quelques calculs que nous présenterons ici dans un développement logique ont en réalité été faits à l'origine "à reculons". Tout ceci correspond à la démarche normale d'une recherche fondamentale. Mais pour que cette thèse de la fusion passagère des charbons lorrains puisse être assimilable en première lecture, nous présenterons la synthèse des deux théories des macromolécules et des micelles comme point de départ. Nous énoncerons alors l'hypothèse fondamentale :

La houille est formée de micelles, en entendant par ce terme des ensembles de carbures polycycliques essentiellement aromatiques. Dans le charbon ces ensembles ne sont pas libres, ni maintenus par une matière interstitielle, mais reliés entre eux par d'autres ensembles de chaînes aliphatiques. Le phénomène de la fusion passagère résulte simplement de la rupture de ces chaînes aliphatiques et des transformations physiques et chimiques des cycles.

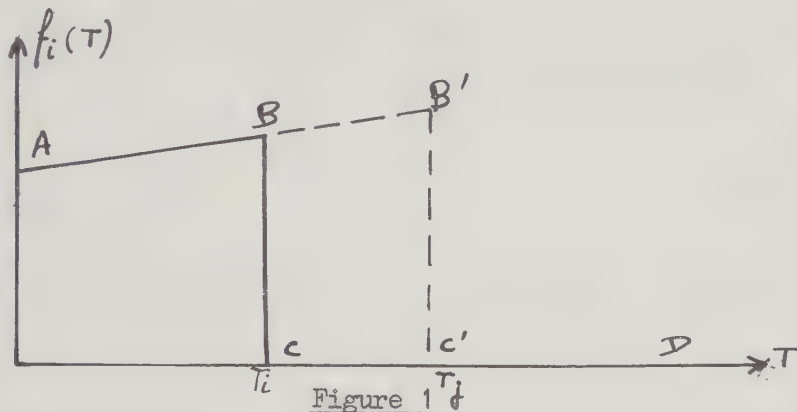
Pour terminer cette introduction générale, ajoutons deux conventions de calcul. On sait (théorie de Sachse) que les cycles ne sont pas plans. Nous admettrons donc - et ceci comme modèle pour la facilité des calculs et non pas comme représentation réelle - que les groupes de cycles (ou micelles) sont inscriptibles dans des cubes, et nous représenterons ces micelles par des cubes qui seront caractérisés par la longueur Σ de leur arête. Quant aux chaînes aliphatiques - quoique l'on sache bien qu'elles ne sont pas rectilignes mais en lignes brisées - nous les caractériserons par deux nombres : ℓ leur longueur ou mieux leur encombrement linéaire, et f leur intensité de rupture que nous allons définir plus bas.

B. - FORMULE PRELIMINAIRE

Il s'agit tout d'abord de savoir combien de chaînes se détruisent à une température donnée et combien de micelles se trouvent ainsi libérées. Toutes ces forces de liaison ne se rompent pas ensemble à la même température comme dans le cas d'une fusion franche. Soit T_1 la température à laquelle se brise la chaîne d'intensité de rupture la plus faible (de l'ordre de $250 + 273^\circ\text{K}$ pour fixer les idées) et T_2 celle correspondant à la force la plus résistante.

Divisons cet intervalle de température en $2 - 1$ intervalles partiels, mais pas forcément égaux ; en choisissant l'indice i suffisamment grand on peut imposer à chacun des points de division de se trouver à une température bien déterminée où il y a une ou plusieurs chaînes détruites, et tel qu'il n'y ait pas de rupture dans chaque intervalle partiel bornes exclues.

1°/- Désignons par f_i l'intensité de rupture des chaînes détruites à la température T_i . Nous poserons comme définition de $f_i(T)$ la représentation de la figure 1 : avec l'élévation de la température il y a variation de l'énergie interne que l'on assimile à la droite (AB) d'équation $aT + b$ puis à la température T_i il y a rupture, c'est la discontinuité (BC), au-delà de T_i la fonction est nulle.



Ce qui est alors caractéristique de la définition de $f_i(T)$ c'est l'abscisse T_i de la discontinuité ; c'est même la partie principale de la distinction entre les divers types de $f_i(T)$, aussi pouvons-nous admettre que (AB) a la même équation pour toutes les forces, d'où la force $f_j(T)$ sur la figure 1 en trait discontinu.

N.B. : A priori nous ne faisons aucune hypothèse sur le signe de a .

2°/- Soit g_i le nombre des chaînes rompues à la température T_i dans l'unité de volume.

Désignons par n_i le nombre de micelles libérées, à la suite de la rupture des chaînes de force f_i :

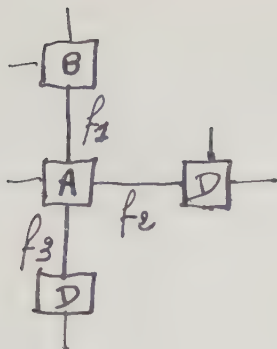


Figure 2

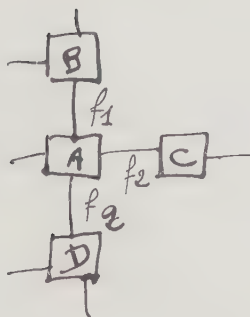


Figure 3

Ainsi dans le cas de la figure 2, la micelle A ne sera complètement libérée qu'à la rupture de f_3 , donc ne compte que dans le décompte de n_3 . Dans le cas de la figure 3, A comptera dans n_2 et une seule fois.

Si 2 micelles sont liées par 2 forces différentes, on ne comptera que la chaîne se rompant à la plus haute température.

3°/- Désignons par N le nombre total des micelles dans l'unité de volume, et par G le nombre total des chaînes. Ces 2 nombres constants sont des paramètres qui comme nous le verrons caractérisent un charbon.

Puisque chaque micelle ne peut être comptée qu'une seule fois d'après les conventions du 2°/

$$(1) \quad \sum_{i=1}^{i=2} n_i = N$$

$$\sum_{i=1}^{i=2} d n_i = 0$$

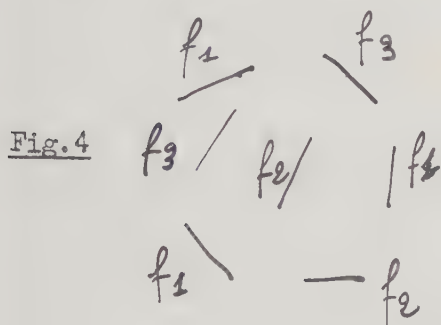
Assimilons maintenant le problème à une étude de statique. Ce qui nous intéresse en premier lieu est de savoir comment N se répartit dans les 2 groupes de nombres n_i . Chaque micelle du décompte n_i est libérée par la rupture d'une liaison de force f_i , il s'en suit que l'ensemble de ces liaisons possède une résultante générale d'intensité.

$$\sum_{i=1}^{i=2} n_i f_i$$

La distribution des N micelles correspondra donc pour que le système soit stable à un extremum de cette résultante.

$$(2) \quad \sum_{i=1}^{i=2} f_i d n_i = 0$$

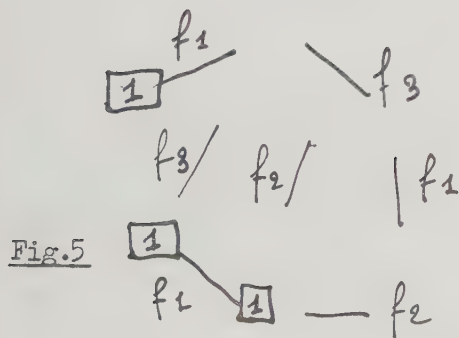
Etudions maintenant la distribution des micelles non plus en fonction des intensités des liaisons, mais de leur nombre. Nous disposons au départ de G chaînes réparties dans les 2 groupes g_i et des 2 paquets de n_i carbures cycliques. Nous nous proposons d'étudier la probabilité de la répartition.



Nous partons de l'ensemble des chaînes de la figure 4 et nous voulons placer les n_1 micelles ; celles-ci ne peuvent pas être placées à des extrémités de chaînes $f_2, f_3, \dots$ sinon elles entreraient dans les décomptes $n_2, n_3, \dots$

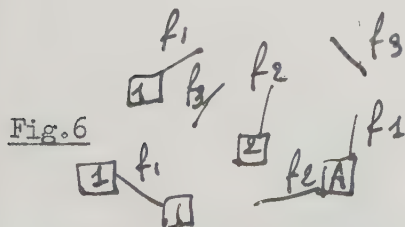
Mais au bout de chaque chaîne il y a une place, soit donc $2g_1$ places offertes aux n_1 micelles. Une configuration du type de la figure 5 est donc 1 cas sur le nombre des cas possibles des combinaisons des $2g_1$ places disponibles occupées par n_1 micelles. Sa probabilité est donc :

$$\frac{1}{C_{2g_1}^{n_1}}$$



Plaçons maintenant les n_2 micelles, celles-ci ne peuvent aller que sur les forces f_2 ou f_1 et dans ce cas (exemple A de la figure 6) de toute façon occuper encore une extrémité de chaîne f_2 . La probabilité de la distribution est maintenant :

$$\frac{1}{C_{2g_2}^{n_2}}$$



Et nous distribuerons ainsi toutes les micelles. La distribution ainsi réalisée aura pour probabilité W d'avoir lieu le produit de toutes les probabilités précédentes, soit :

$$W = \prod_{i=1}^{i=2} \frac{(2g_i - n_i)! n_i!}{(2g_i)!}$$

Nous pouvons maintenant appliquer la méthode de la statistique de Fermi-Dirac en passant aux logarithmes népériens :

$$\ln W = \sum_{i=1}^{i=2} \left[\ln (2g_i - n_i)! + \ln n_i! - \ln (2g_i)! \right]$$

soit en appliquant la formule de Stirling (dans 1 cm³ il y a un très grand nombre de micelles et de liaisons) :

$$\ln W = \sum_{i=1}^{i=2} \left[(2g_i - n_i) \ln (2g_i - n_i) + n_i \ln n_i - 2g_i \ln 2g_i \right]$$

$\ln W$ La répartition la plus probable correspond au maximum de W (donc de $\ln W$ qui est fonction monotone de W) où g_i le nombre de liaisons est déterminé et seul n_i est variable (la répartition dépend des positions des micelles sur les chaînes de liaison) :

$$d(\ln W) = \sum_{i=1}^{i=2} \left[+ \ln (2g_i - n_i) + 1 + \ln n_i + 1 \right] dn_i$$

donc pour un maximum :

$$\sum_{i=1}^{i=2} \ln \frac{2g_i - n_i}{n_i} dn_i = 0$$

Pour intégrer une relation de ce type il est habituel de se servir des multiplicateurs de Lagrange comme on le fait en dynamique analytique quand les paramètres des équations de Lagrange ne sont pas indépendants. Or ici les paramètres n_i étant liés par les relations (1) et (2), désignons par λ et μ les 2 multiplicateurs de Lagrange pour écrire :

$$\ln \frac{2g_i - n_i}{n_i} = \lambda + \mu f_i$$

en posant $A = e^\lambda$

$$(3) \quad \boxed{2g_i = n_i (1 + A e^{\mu f_i})}$$

relation liant le nombre n_i de micelles, supportant des liaisons d'intensité f_i sans en supporter d'intensité supérieure, à g_i le nombre des liaisons de cette intensité.

C. - NOMBRE DE MICELLES LIBÉRÉES A UNE TEMPÉRATURE DONNÉE

En faisant la somme pour toutes les valeurs de l'indice des deux membres de la formule (3) :

$$2G = N + A \sum_{i=1}^{i=2} n_i e^{\mu f_i}$$

Plaçons-nous maintenant à une température $T_{\alpha+\beta}$ qui se trouve à l'intérieur de l'intervalle partiel $(T_{\alpha}, T_{\alpha+1})$, il s'en suit que toutes les forces f_j avec $j \leq \alpha$ sont rompues donc nulles : les exponentielles correspondantes deviennent égales à l'unité. Désignons par $N(T_{\alpha})$ le nombre total de micelles libérées depuis la température T_1 jusqu'à la température T_{α} comprise, nous avons :

$$2G - N = AN(T_{\alpha}) + A \sum_{i=\alpha+1}^{i=2} n_i e^{\mu f_i(T_{\alpha+\beta})}$$

puisque par définition des intervalles partiels aucune liaison n'est rompue, donc aucune micelle libérée dans l'intervalle bornes exclues.

Si nous nous plaçons à la température $T_{\alpha+\gamma}$ telle que :

$$T_{\alpha+\gamma} - T_{\alpha+\beta} = T_{\alpha+1} - T_{\alpha} = \Delta T$$

donc dans l'intervalle $(T_{\alpha+1}, T_{\alpha+2})$, la relation précédente s'écrit :

$$2G - N = AN(T_{\alpha+1}) + A \sum_{i=\alpha+2}^{i=2} n_i e^{\mu f_i(T_{\alpha+\gamma})}$$

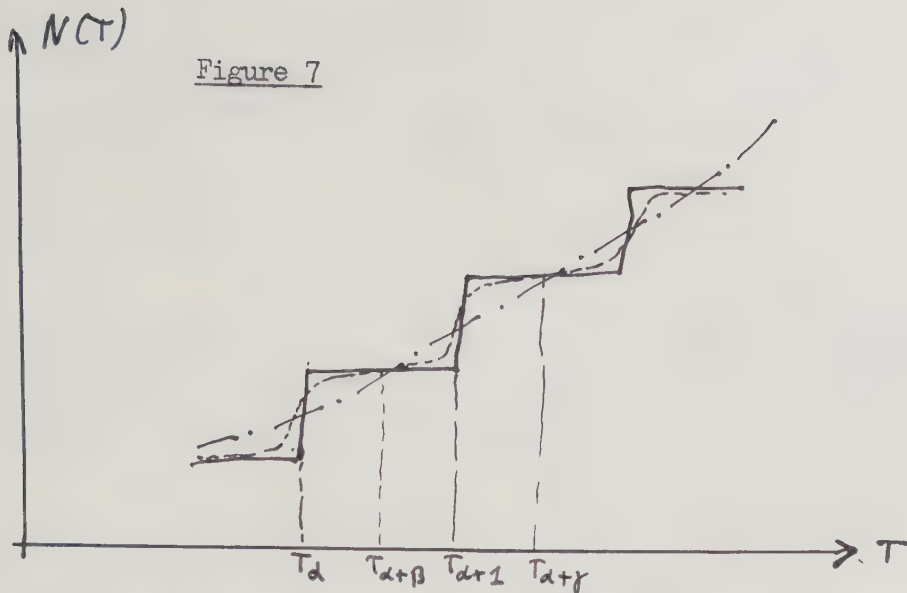
en faisant la différence membre à membre ($A = e^{\lambda}$ ne peut pas être nul) :

$$N(T_{\alpha+1}) - N(T_{\alpha}) = \sum_{i=\alpha+2}^{i=2} n_i \left[e^{\mu f_i(T_{\alpha+\beta})} - e^{\mu f_i(T_{\alpha+\gamma})} \right] + n_{\alpha+1} e^{\mu f_{\alpha+1}(T_{\alpha+\beta})}$$

Puisque $n_{\alpha+1}$ est le nombre de micelles libérées à $T_{\alpha+1}$, on peut dire que c'est l'accroissement de la fonction $N(T)$:

$$n_{\alpha+1} = N(T_{\alpha+1}) - N(T_{\alpha})$$

La représentation purement mathématique des variations de $N(T)$ serait la courbe en escalier de la figure 7. Mais physiquement quand nous parlons de T_{α} comme température de rupture, il faut entendre par là un domaine très petit de températures entourant T_{α} , aussi en trait discontinu la figure 7 montre-t-elle les "variations physiques" de $N(T)$. De ce fait il devient possible de parler de la dérivée $N'(T)$ définie et continue dans tout l'intervalle (T_1, T_2) . Le fait d'ailleurs de dire que T_{α} n'est pas un point



géométrique n'est pas en contradiction avec ce qui a été dit au début de ce calcul, car nous pouvons choisir $T_{\alpha+\beta}$ et $T_{\alpha+\gamma}$ dans les domaines où la "courbe physique" présente des paliers horizontaux.

L'équation précédente pouvant s'écrire :

$$[N(T_{\alpha+1}) - N(T_{\alpha})] [1 - e^{\mu f_{\alpha+1}(T_{\alpha+\beta})}] = \sum_{i=\alpha+2}^{i=2} n_i \left[e^{\mu f_i(T_{\alpha+\beta})} - e^{\mu f_i(T_{\alpha+\gamma})} \right]$$

appliquons aux deux membres la formule des accroissements finis, divisons par ΔT puis faisons $\Delta T \rightarrow 0$:

$$(4) N'(T_{\alpha}) [1 - e^{\mu f_{\alpha+1}(T_{\alpha+\beta})}] = - \sum_{i=\alpha+2}^{i=2} \mu a n_i e^{\mu f_i(T_{\alpha+\beta})}$$

Or ce qui distingue les forces, c'est, rappelons-le, la température de leur discontinuité ; dans le second membre toutes ces forces comptées au-dessus de l'indice $\alpha+2$ sont égales, et en particulier égales à celle qui appartient au premier membre. Il s'en suit que la relation peut aussi s'écrire :

$$N'(T_{\alpha}) \left[e^{-\mu f_{\alpha+1}(T_{\alpha+\beta})} - 1 \right] = - a/\mu [N(T_2) - N(T_{\alpha+1})]$$

et à la température supérieure :

$$N'(T_{\alpha+1}) \left[e^{-\mu f_{\alpha+2}(T_{\alpha+\gamma})} - 1 \right] = - a/\mu [N(T_2) - N(T_{\alpha+2})]$$

Or nous pouvons écrire :

$$e^{-\mu f_{\alpha+2}(T_{\alpha+\gamma})} = e^{-\mu f_{\alpha+2}(T_{\alpha+\beta})} - \mu a \Delta T e^{-\mu f_{\alpha+2}(T_{\alpha+\gamma} - \varepsilon_1 \Delta T)}$$

En faisant la différence membre à membre des équations auxquelles nous étions arrivés :

$$- N''(T_{\alpha+1}) \left[e^{-\mu f_{\alpha+1}(T_{\alpha+1})} - 1 \right] + a\mu N'(T_{\alpha+1}) e^{-\mu f_{\alpha+1}(T_{\alpha+1})} = -a\mu N'(T_{\alpha+1})$$

soit tout simplement :

$$N''(T_{\alpha+1}) = a\mu N'(T_{\alpha+1})$$

Au lieu de chercher la courbe réelle de la figure 7 qui s'obtient en faisant varier la température par valeurs discrètes, nous allons déterminer celle en trait interrompu long (et cela nous suffira pour la suite) qui est une courbe intégrale de l'équation différentielle du second ordre :

$$N''(T) = a\mu N'(T)$$

L'intégrale générale en est :

$$N(T) = \frac{N'_0}{a\mu} e^{a\mu T} + N_0$$

Sa dérivée donne le nombre de micelles libérées à la température T :

$$n(T) = N'_0 e^{a\mu T}$$

Nous pouvons calculer les 2 constantes d'intégration par les deux conditions :

1°/- pour $T=T_2$ toutes les micelles sont libres :

$$N = \frac{N'_0}{a\mu} e^{a\mu T_2} + N_0$$

2°/- pour $T=T_1$ le nombre total de micelles libérées est égal au nombre de micelles libérées à cette température :

$$n(T_1) = N(T_1)$$

$$N'_0 e^{a\mu T_1} = \frac{N'_0}{a\mu} e^{a\mu T_1} + N_0$$

d'où les 2 constantes, et finalement :

$$(5) \quad N(T) = \frac{N \left[e^{a\mu(T-T_1)} + a\mu - 1 \right]}{a\mu - 1 + e^{a\mu(T_2-T_1)}}$$

$$(6) \quad n(T) = \frac{a\mu N e^{a\mu(T-T_1)}}{a\mu - 1 + e^{a\mu(T_2-T_1)}}$$

D. - NOMBRE DE LIAISONS ROMPUES A UNE TEMPERATURE DONNEE

Nous partirons de la formule (3) page 76 :

$$2g_i = n_i (1 + A e^{r f_i})$$

Soit $G(T_2)$ le nombre total de liaisons rompues entre T_1 et T_2 ,
il vient :

$$2 G(T_2) = 2 \sum_{i=1}^{i=2} g_i = \sum_{i=1}^{i=2} n_i (1 + A e^{r f_i(T_2)})$$

$$2 G(T_2) = (1 + A) N(T_2)$$

$$T_2 = T_2 \rightarrow 2 G = (1 + A) N$$

$$(7) \quad G(T) = \frac{G \left[\frac{e^{a\mu(T-T_2)}}{a\mu - 1} + a\mu - 1 \right]}{a\mu - 1 + e^{a\mu(T_2-T_2)}}$$

$$(8) \quad g(T) = a\mu G \frac{e^{a\mu(T-T_2)}}{a\mu - 1 + e^{a\mu(T_2-T_2)}}$$

On vérifie de suite que :

$$g(T_2) = \frac{1 + A}{2} \frac{a\mu N}{a\mu - 1 + e^{a\mu(T_2-T_2)}}$$

Premier énoncé -

Le nombre des chaînes aliphatiques détruites et le nombre de micelles libérées suivent en fonction de la température des lois exponentielles, et ces lois ont la même forme quel que soit le charbon.

2. - PROPRIETES DES MULTIPLICATEURS DE LAGRANGE ET EXPLICATION DE L'ANOMALIE DE DILATATION.

Appliquons la formule 7 de la page précédente au cas de $T = T_2$ alors toutes les chaînes étant rompues :

$$G = G(T_2)$$

$$G = \frac{1+A}{2} N$$

$$e^{\lambda} = A = \frac{2G-N}{N}$$

$$\lambda = L \frac{2G-N}{N}$$

Deuxième énoncé :

Le multiplicateur de Lagrange λ introduit par l'invariance du nombre de micelles dans un volume donné est le logarithme népérien du rapport des nombres de chaînes semi-libres et de micelles dans un volume donné.

Nous entendons par chaîne semi-libre toute chaîne attachée à une micelle seulement.

Ecrivons la formule 3 (page 76) en remplaçant A par la valeur trouvée plus haut :

$$\mu f_i = L \frac{2g_i - n_i}{n_i} + L \frac{N}{2G - N}$$

f_i est le même quelque soit i pour $T < T_1$, d'où :

Troisième énoncé :

Dans la distribution la plus probable le nombre des chaînes semi-libres détruites à chaque température est proportionnel au nombre de micelles libérées à cette température.

Etudions les signes de la formule (4) (page 78) :

$$N'(T_\alpha) \left[1 - e^{\mu f_{\alpha+1}(T_\alpha + \beta)} \right] = - \sum_{i=\alpha+2}^{i=2} n_i \mu a e^{\mu f_i(T_\alpha + \beta)}$$

Supposons μ positif, le crochet du 1er membre est négatif, ce qui impose pour le second membre $a > 0$

Supposons μ négatif, nous arrivons à la même conclusion sur le signe de a .

Comme :

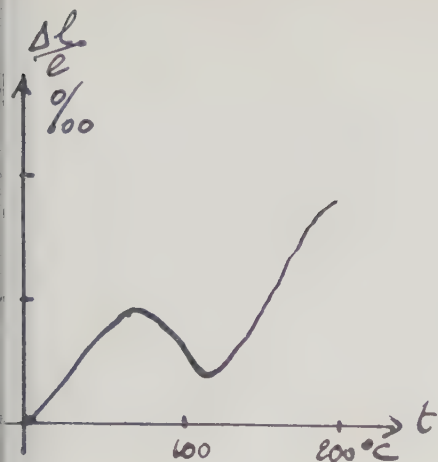
$$f(T) = aT + b \quad \text{pour} \quad T < T_1$$

Quatrième énoncé :

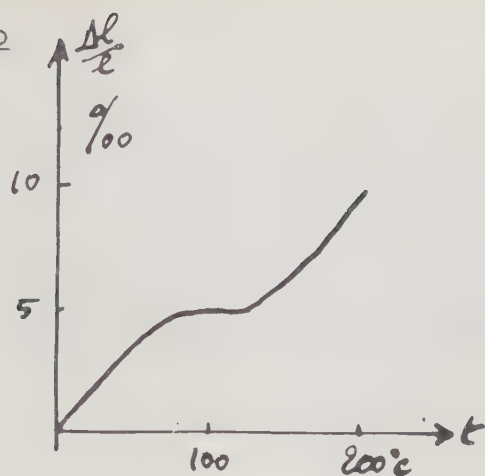
Il se produit une augmentation de l'intensité des liaisons internes avec l'accroissement de la température.

Mais alors prenons un charbon à la température ordinaire : il contient de l'eau. Elevons la température : les tensions internes s'accroissent, et lorsque l'eau (nous ne dissenterons pas ici sur les diverses définitions : eau de structure, eau de constitution etc...) s'en va, elle laisse des vides et les tensions internes qui se sont accrues créent une rétractation du charbon, c'est l'anomalie de dilatation trouvée par le Professeur LONGCHAMBON (11). A titre d'exemple nous donnons (Graphique 60 - page suivante) 6 courbes obtenues au dilatomètre différentiel (étalon de référence : aluminium, comprimés de 4 cm de long et 6 mm de diamètre obtenus sous 1000 kg/cm² à la presse hydraulique.)

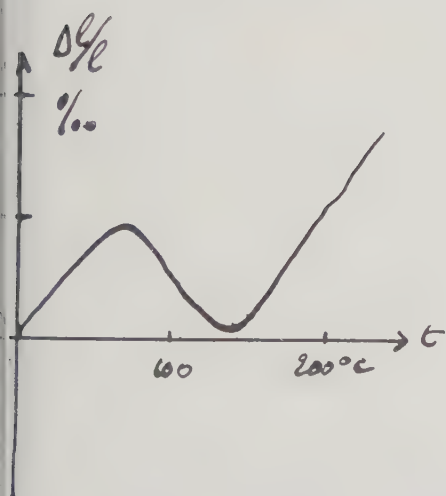
GRAPHIQUE 60



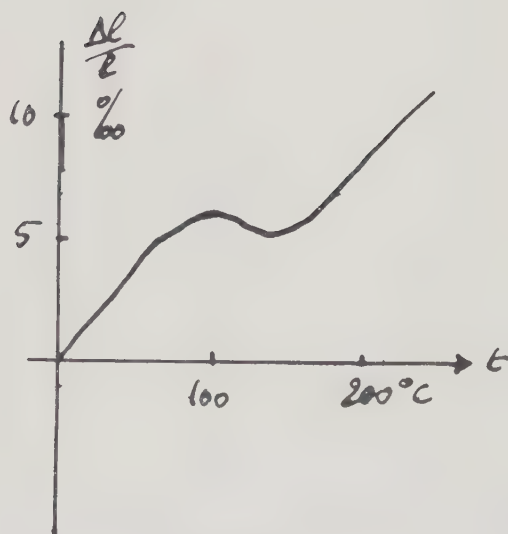
St. Charles 15/30



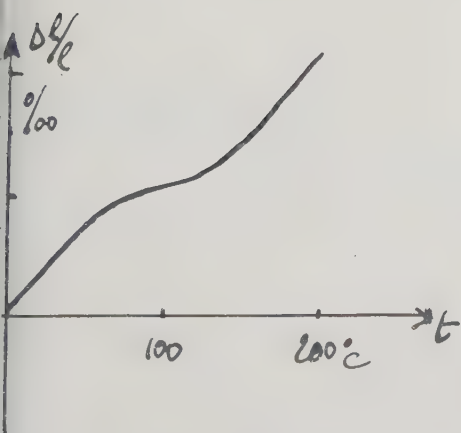
Faulquemont



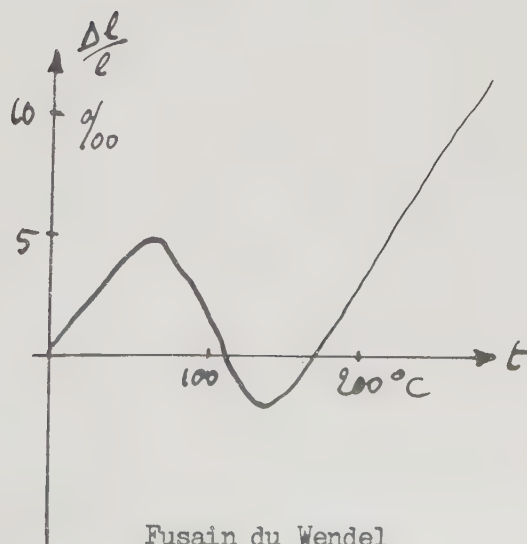
Simon



Gargan



Larain du Wendel



Fusain du Wendel

Notons au passage que le clarain et le fusain ne se comportent pas de la même façon. Il est bien connu que les divers constituants pétrographiques ont des propriétés distinctes. Nous nous bornerons à étudier le charbon pris dans son ensemble. Pour être plus précis quand nous disons par exemple que 1 cm³ de Saint-Charles contient N micelles, nous entendons par là pour l'ensemble de ses constituants. Un laboratoire équipé pour les séparer pourrait reprendre l'étude sur chaque constituant, mais il conviendra de faire attention aux lois des mélanges comme nous le verrons dans le chapitre consacré aux mélanges binaires.

Nous venons de montrer que a était positif. La courbe intégrale particulière qui nous a été imposée par les conditions aux limites est exponentielle ; dès lors $N'(T)$ et $N''(T)$ sont positifs, dès lors en se reportant à l'équation différentielle :

$$a\mu > 0$$

$$\mu > 0$$

Reportons-nous à la formule (3) (page 76)

$$2g_i = n_i (1 + A e^{\mu f_i})$$

où évidemment : $n_i \leq 2g_i$

donc

$$A e^{\mu f_i} \leq 1$$

Tous les charbons lorrains ont leur zone de fusion passagère dans le même domaine de température. Il est fort vraisemblable que les intensités des f_i sont voisines pour les divers charbons. Mais alors si nous rangeons les charbons selon le multiplicateur de Lagrange μ croissant, nous les rangeons selon A décroissant, et par suite du deuxième énoncé, selon un rapport des nombres de chaînes semi-libres à micelles décroissant.

Cinquième énoncé :

Quand on considère divers types de charbons les 2 multiplicateurs de Lagrange varient en sens inverse.

F. - DETERMINATION APPROCHEE DES CHAINES SEMI-LIBRES

Rappelons-nous du deuxième énoncé (page 81) qui s'exprime par :

$$A = \frac{2G-N}{N}$$

Nous établirons dans la suite que N est de l'ordre de 10^6 pour les charbons lorrains.

Il existe au moins une chaîne libre sinon $\lambda \rightarrow -\infty$ on peut écrire :

$$A \geq N^{-1}$$

que l'on peut transformer en une égalité pour l'introduction d'un paramètre β positif :

$$A = N e^{-\beta}$$

Rappelons maintenant la formule (3) (page 76) :

$$2g_i = \kappa_i (1 + A e^{\mu f_i})$$

Comme $\kappa_i \leq 2g_i$

$$A e^{\mu f_i} \leq 1$$

à fortiori $A e^{\mu T_i} < 1$ puisque μ est positif

$$e^{\mu T_i} \leq \frac{1}{A} \leq N e^{-\beta}$$

La valeur la plus élevée du 1er membre de l'inégalité sera obtenue pour : $T_i = T_2$ donc en passant aux logarithmes :

$$\mu \alpha T_2 \leq -\beta + \ln N$$

d'où

$$(9) \quad \beta \leq \ln N - \mu \alpha T_2$$

or la connaissance de β déterminera A .

G. - FORMULES SIMPLIFIEES

Nous allons voir dans la suite que toute l'étude se fait à partir de la température T_1 , aussi faisons de suite le changement de variable par la translation :

$$\theta = T - T_1$$

et en particulier :

$$\theta_2 = T_2 - T_1$$

Posons également :

$$p = a\mu$$

Nous montrerons plus loin que p est très faible donc négligeable devant 1, les formules (5), (6), (7) et (8) deviennent alors :

(10)

$$\begin{aligned} N(\theta) &= N \frac{e^{p\theta} - 1}{e^{p\theta_2} - 1} \\ n(\theta) &= Np \frac{e^{p\theta}}{e^{p\theta_2} - 1} \\ G(\theta) &= G \frac{e^{p\theta} - 1}{e^{p\theta_2} - 1} \\ g(\theta) &= Gp \frac{e^{p\theta}}{e^{p\theta_2} - 1} \end{aligned}$$

Chapitre cinquième

— oOo —

- Départ des Matières Volatiles -

— oOo —

A. - MATIERES VOLATILES VENANT DE LA DESTRUCTION DES CHAINES

Il est bien connu que les matières volatiles n'existent pas dans le charbon à la manière d'un gaz occlus, ou même comme l'humidité, ni même réparties comme les cendres ainsi que le soulignait encore très récemment Dryden (44).

Le commencement du départ des matières volatiles peut être très certainement attribué aux produits qui se dégagent à la suite de la rupture des chaînes de liaison (nous l'admettrons pour le moment, dans la suite nous en donnerons la preuve expérimentale).

Nous connaissons maintenant combien de chaînes sont détruites à une température donnée, reste à chercher ce que chacune de ces ruptures libère de produits volatils. A ce sujet on peut raisonner selon deux esprits différents qui heureusement d'ailleurs conduisent au même résultat.

Si nous sommes attirés par l'esprit d'observation nous pouvons dire que ces chaînes aliphatiques peuvent être partagées en chaînes saturées (les plus solides) et en chaînes comportant des liaisons éthyléniques ou acétyléniques, ou encore avec des groupements cétoniques, carboxyliques etc... Il est normal de penser que les ruptures vont s'opérer là où la chaîne présente des hétérogénéités, seule la fraction comprise entre ces hétérogénéités partant en matières volatiles. Par contre une chaîne saturée homogène va se rompre à ses jonctions sur les cycles et partira donc en bloc. Autrement dit il est raisonnable de penser que plus la température de rupture d'une chaîne sera élevée, plus il se dégagera de matières volatiles à cette température. Nous poserons que cette loi est linéaire, c'est-à-dire qu'à la température T la quantité de matières volatiles formées par rupture des chaînes sera :

$$c g(T) \cdot (T - T_1)$$

c étant coefficient de proportionnalité.

Si maintenant nous préférons une démonstration synthétique, partons du quatrième énoncé : $f(T)$ croît linéairement avec la température ; les chaînes sont soumises à une tension de plus en plus grande jusqu'à ce qu'il y ait rupture : c'est le début de la fusion passagère. Assimilons la chaîne à une tige d'encombrement linéaire l et soumise à la traction f . La tension en chaque point est :

$$\nu = \frac{f}{l} = \frac{aT + b}{l}$$

La rupture se produit lorsque la tension atteint une valeur limite ν_0 , ce qui donne la longueur des chaînes détruites à la température T :

$$l = \frac{aT + b}{\nu_0}$$

Donc θ et T_i sont fonctions linéaires l'un de l'autre, c'est bien ce que nous avons été amenés à poser par le raisonnement précédent.

Le nombre de chaînes détruites à la température θ s'écrit simplement (formule 10 page 86) :

$$g(\theta) = G_p \frac{e^{p\theta}}{e^{p\theta_2} - 1}$$

La quantité de matières volatiles parties dans l'intervalle (θ, θ) avec

$$\theta \leq T_2 - T_1$$

sera donnée par l'intégrale définie :

$$M_1(\theta) = \int_0^\theta \frac{G_p}{e^{p\theta_2} - 1} \theta e^{p\theta} d\theta$$

qui s'intègre immédiatement par parties :

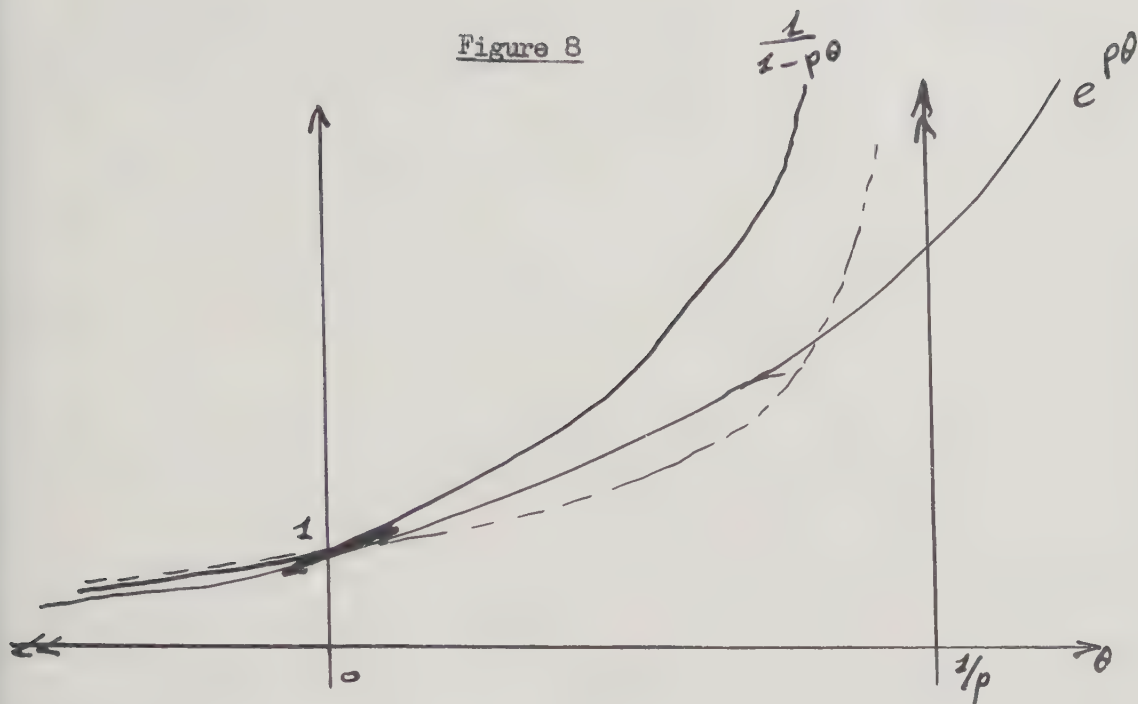
$$(11) \quad M_1(\theta) = \frac{G_c}{p(e^{p\theta_2} - 1)} \left[(p\theta - 1)e^{p\theta} + 1 \right]$$

On pourrait craindre que, vu la faiblesse de la valeur numérique de p , pour θ voisin de zéro cette expression soit négative.

Or pour que $M_1(\theta)$ soit effectivement positif, on doit vérifier la condition :

$$e^{p\theta} < \frac{1}{1 - p\theta}$$

Figure 8



La figure 8 représente la disposition relative de l'exponentielle et de l'hyperbole équilatère. Il y aurait impossibilité si l'hyperbole était placée selon le trait discontinu. Mais il n'en est rien car en $\theta = 0$ les 2 courbes ont une tangente commune de pente $+p$, et le rayon de courbure R_e de l'exponentielle est 2 fois plus grand que celui R_h de l'hyperbole :

$$R_e(\theta) = \frac{(1 + p^2 e^{2p\theta})^{\frac{3}{2}}}{p^2 e^{2p\theta}}$$

$$R_e(0) = \frac{(1 + p^2)^{\frac{3}{2}}}{p^2}$$

$$R_h(\theta) = \frac{[(1 - p\theta)^4 + p^2]^{\frac{3}{2}}}{2p^2 (1 - p\theta)^4}$$

$$R_h(0) = \frac{(1 - p^2)^{\frac{3}{2}}}{2p^2}$$

B. - DECOMPOSITION ET FUSION DES MICELLES

Lorsqu'une micelle se trouve libérée avec les noyaux aromatiques, hétérocycliques, et les groupements fonctionnels branchés en chaîne qui la forment, trois cas peuvent se produire :

- 1°/- elle est libérée à une température supérieure à son point de fusion : elle fond.
- 2°/- Elle se trouve à une température telle qu'elle se décompose (compte tenu des lois de la cinétique chimique comme nous le verrons ultérieurement - d'ailleurs tous les essais, thermobalance, dilatomètre, plastomètre, sont faits à la même loi : 3°/min.)
- 3°/- Elle est libérée à une température inférieure à celles des 2 cas précédents, nous dirons qu'elle reste inerte, étant bien entendu que lorsque la température s'élèvera (parfois de quelques degrés) elle se trouvera placée dans l'un des 2 cas précédents.

Il est évident qu'une micelle finira toujours par se décomposer, la vraie distinction sera de savoir si une micelle détruit avant son point de fusion, ou si elle fond et ensuite se décompose. ^{se}

Précédemment, nous avons distribué les micelles sur les chaînes sans faire de distinction entre ces micelles. Ceci veut dire que si à une température donnée, 1/3 des micelles libérées sont fondues, 1/3 sont décomposées et 1/3 restent inertes ; les micelles qui sont libérées à cette température rentreront pour 1/3 dans chaque cas. De façon générale, désignons par u la fraction fondue, v la fraction décomposée et w la fraction inerte où la répartition est fonction de la température ; nous avons :

$$u(T) N(T) = \text{micelles fondues à } T$$

$$v(T) N(T) = \text{micelles décomposées à } T$$

$$w(T) N(T) = \text{micelles inertes à } T$$

A priori, nous ne savons rien sur ces fonctions de distribution sinon que leur somme vaut 1 :

$$u(T) + v(T) + w(T) \equiv 1$$

C. - EQUATION IMPLICITE DU DEPART DES MATIERES VOLATILES

La courbe thermopondérale d'un charbon (quelle qu'en soit la classe) montre une perte de 1 à 3 % de 50 à 150°C environ (eau), puis la perte essentielle qui commence vers 300°C, présente un maximum de vitesse vers 475°C, s'atténue au-delà de 550°C pour se terminer pratiquement par une branche asymptotique parallèle à l'axe des températures comme l'est la tangente en T_1 .

Précédemment nous avons trouvé qu'une partie des matières volatiles venait de la destruction des chaînes (équation 11) (page 89)

$$(12) \quad \begin{aligned} \text{pour } \theta \leq \theta_2 \quad M_1(\theta) &= \frac{Gc}{p(e^{p\theta_2} - 1)} [(p\theta - 1)e^{p\theta} + 1] \\ \text{pour } \theta \geq \theta_2 \quad M_1(\theta) &= \frac{Gc}{p} \left[\frac{(p\theta_2 - 1)e^{p\theta_2} + 1}{e^{p\theta_2} - 1} \right] = c \frac{G}{p} \end{aligned}$$

soit en développant les exponentielles vu la faible valeur de $p\theta_2$

$$M_1(\theta_2) = \frac{Gc\theta_2}{2}$$

Mais la destruction des micelles en les transformant en "cellules" de semi-coke va produire une seconde cause de départ de matières volatiles, soit $M_2(\theta)$. La perte totale sera :

$$MV(\theta) \equiv M_1(\theta) + M_2(\theta)$$

Plaçons-nous à une température inférieure à θ_2 ; les micelles qui s'y décomposent ont deux origines :

1°/- celles qui sont libérées à cette température et sont alors dans leur domaine de décomposition, soit $n(\theta)v(\theta)$ ou en explicitant (formule 10) (page 86)

$$\frac{Np}{e^{p\theta_2} - 1} e^{p\theta} v(\theta)$$

2°/- celles qui ont été libérées à des températures inférieures et qui entrent dans leur domaine de décomposition soit :

$$N(\theta) v'(\theta) = N v'(\theta) \frac{e^{p\theta} - 1}{e^{p\theta_2} - 1}$$

Plaçons-nous maintenant à une température θ supérieure ou égale à θ_2 il n'y a plus alors apparition de micelles libérées, celles qui vont se décomposer proviennent uniquement de la 2ème origine donc $Nv'(\theta)$

A priori, nous ne savons rien sur la quantité de matières volatiles libérées par la destruction de chaque type de micelles. Nous ne pouvons guère faire d'hypothèse semblable à celle émise au sujet des ruptures de chaînes. Cependant, comme ici nous multiplions le nombre de micelles libérées par la fonction arbitraire $v(\theta)$ nous dirons que la quantité de matières volatiles relatives à chaque type de micelles interviendra dans la détermination explicite.

de $v(\theta)$ ce qui fixera ainsi du même coup la quantité de micelles en cours de destruction et les matières volatiles émises par chacune, écrivons donc avec γ coefficient de proportionnalité :

a)- pour $\theta \leq \theta_2$

$$M_2'(\theta) = \frac{\gamma N}{e^{p\theta_2} - 1} \int_0^\theta [p e^{p\theta} v(\theta) + (e^{p\theta} - 1) v'(\theta)] d\theta$$

où l'on reconnaît la dérivée d'un produit dans l'élément différentiel :

$$M_2'(\theta) = \gamma \frac{e^{p\theta} - 1}{e^{p\theta_2} - 1} v(\theta)$$

en particulier pour $\theta = \theta_2$

$$M_2'(\theta_2) = \gamma v(\theta_2)$$

b)- pour $\theta \geq \theta_2$ on intègre à partir de θ_2 la fonction $\gamma N v'(\theta)$ et l'on ajoute les matières volatiles parties jusqu'en θ_2

$$M_2'(\theta) = \gamma [v(\theta) - v(\theta_2)] + M_2'(\theta_2)$$

Finalement, nous obtenons l'équation implicite du départ des matières volatiles :

pour $\theta \leq \theta_2$

$$(13) \quad Mv(\theta) = \frac{Gc}{p(e^{p\theta_2} - 1)} [(p\theta - 1)e^{p\theta} + 1] + \gamma \frac{e^{p\theta} - 1}{e^{p\theta_2} - 1} v(\theta)$$

pour $\theta \geq \theta_2$

$$(13bis) \quad Mv(\theta) = \frac{Gc\theta_2}{2} + \gamma v(\theta)$$

D. - PROPRIETES DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION $v(\theta)$

Or donnons en $e^{p\theta}$ la 1ère expression de $MV(\theta)$ de la page précédente :

$$MV(\theta) = \left[\frac{Gc}{p} (p\theta - 1) + N_f v(\theta) \right] \frac{e^{p\theta}}{e^{p\theta_2} - 1} + \frac{Gc}{p(e^{p\theta_2} - 1)} - \frac{N_f v(\theta)}{e^{p\theta_2} - 1}$$

où l'on vérifie que $MV(0) = 0$ quel que soit $v(\theta)$

Dérivons :

$$MV'(\theta) = \left[Gc + N_f v'(\theta) + Gc(p\theta - 1) + pN_f v(\theta) \right] \frac{e^{p\theta}}{e^{p\theta_2} - 1} - \frac{N_f v'(\theta)}{e^{p\theta_2} - 1}$$

Comme la tangente à l'origine d'une courbe thermopondérale d'un charbon a toujours une pente nulle :

$$MV'(0) = 0$$

$$\frac{N_f p v(0)}{e^{p\theta_2} - 1} = 0$$

ce qui impose :

$$v(0) = 0$$

Sixième énoncé

Il faut pour détruire une micelle quelconque une température supérieure à celle où se rompent les chaînes les plus fragiles.

Désignons maintenant par MV_∞ la teneur totale en matières volatiles, ceci permet d'écrire que pour $\theta \rightarrow \infty$ par l'équation (13) d'une part

$$v(\theta) \rightarrow \frac{(MV)_\infty - \frac{Gc\theta_2}{2}}{N_f}$$

Comme d'autre part, il est bien évident qu'en élevant suffisamment la température on finira par détruire toutes les micelles c'est que $v(\theta) \rightarrow 1$ pour $\theta \rightarrow \infty$

En comparant les 2 limites, nous avons :

(14)

$$MV_\infty = \frac{Gc\theta_2}{2} + N_f$$

expression utilisée ultérieurement.

Nous savons donc maintenant que $v(\theta)$ est représentée par une courbe partant de l'origine et ayant une asymptote d'ordonnée 1.

Reste alors à utiliser deux déterminations faites habituellement sur les courbes thermopondérales : la vitesse maximum de départ des matières volatiles et la température de ce point (comme la montée en température est linéaire, il s'agit tout simplement du point d'inflexion de la courbe expérimentale). Soit θ_m la température rapportée à T_1 de ce point. Il s'agit de placer θ_m par rapport à θ_c pour savoir choisir l'expression de $MV(\theta)$.

Deux cas extrêmes sont possibles :

- 1°/- les micelles ne commencent qu'à se décomposer qu'après la rupture de toutes les chaînes (nous verrons plus loin que ceci a été réalisé grâce à l'action du soufre) ; les courbes thermopondérales Soufre + Charbon montrent qu'alors $\theta_m > \theta_c$
- 2°/- les micelles se décomposent dès leur libération, comme jusqu'à θ_c le nombre de micelles croît exponentiellement, le point d'inflexion ne se trouvera encore qu'après θ_c .

Nous nous trouvons donc certainement dans le domaine où il faut prendre la 2ème formule (13 bis) (page 93)

$$MV(\theta) = Gc \left(\frac{\theta_c}{2} \right) + N_f v(\theta)$$

Désignons par :

- θ_m la température (comptée à partir de T_1) du point d'inflexion
- $(MV)_I$ la teneur en matières volatiles au point d'inflexion
- v la pente de la tangente en ce point (exprimée en % par degré)

Dès lors nous pouvons écrire 3 relations :

$$(15) \quad \begin{cases} (MV)_I - Gc(\theta_c/2) = N_f v(\theta_m) \\ v = N_f v'(\theta_m) \\ 0 = N_f v''(\theta_m) \end{cases}$$

E. - DEVELOPPEMENT DE LA FONCTION $v(\theta)$

Nous sommes ainsi amenés à écrire :

$$v(\theta) = a_0 + b_0 e^{\frac{\theta}{2}} + h(\theta)$$

où $h(0) = 0$ $h(\theta) \rightarrow 0$ pour $\theta \rightarrow \infty$

En effet pour $\theta \rightarrow \infty$ il faut que $v(\theta) \rightarrow 1$ donc $a_0 = 1$

Par le sixième énoncé $v(0) = 0$ donc $b_0 = -1$

Il reste à déterminer $h(\theta)$ par les 3 conditions (15) de la page précédente. Habituellement dans un tel cas on effectue un développement limité ; mais puisque θ doit varier dans un intervalle très important (quelques centaines de degrés), ce serait illusoire. Il faut donc passer aux développements dans un espace fonctionnel. Nous ne disposons que de 3 conditions, donc espace tridimensionnel. Le développement doit être construit sur l'intervalle $(0, \infty)$ donc prenons comme base :

$$\begin{cases} \psi_1 = \theta e^{-\frac{\theta}{2}} \\ \psi_2 = \theta^2 e^{-\frac{\theta}{2}} \\ \psi_3 = \theta^3 e^{-\frac{\theta}{2}} \end{cases}$$

Les éléments de cette base sont choisis pour être nuls comme $h(\theta)$ aux bornes. Le coefficient $1/2$ dans l'exponentielle est introduit pour simplifier les calculs de normation.

La marche du calcul de la base de l'espace orthonormé sur $(0, \infty)$ est détaillée dans l'appendice I (page 99)

$$\begin{cases} \chi_1 = \frac{\theta}{\sqrt{2}} e^{\frac{\theta}{2}} p^{3/2} \\ \chi_2 = \frac{p\theta^2 - 3\theta}{\sqrt{6}} e^{-\frac{\theta}{2}} p^{3/2} \\ \chi_3 = \frac{p^2\theta^3 - 8p\theta^2 + 12\theta}{4\sqrt{3}} e^{\frac{\theta}{2}} p^{3/2} \end{cases}$$

Dès lors $v(\theta)$ pourra mis sous la forme :

$$v(\theta) = 1 - e^{\frac{\theta}{2}} + \left(A \frac{\theta}{\sqrt{2}} + B \frac{p\theta^2 - 3\theta}{\sqrt{6}} + C \frac{p^2\theta^3 - 8p\theta^2 + 12\theta}{4\sqrt{3}} \right) e^{\frac{\theta}{2}} p^{3/2}$$

où l'on peut déterminer les 3 composantes $A B C$ de la fonction $R(\theta)$ dans l'espace orthonormé en utilisant les conditions (15) (page 95).

$$\begin{cases} \frac{(MV)_I - \frac{Gc\theta_2}{2} - N_f}{N_f} + e^{-\frac{p\theta_m}{2}} = R(\theta_m) \\ \frac{\frac{V}{N_f} - \frac{p}{2} e^{-\frac{p\theta_m}{2}}}{\frac{p^2}{4} e^{-\frac{p\theta_m}{2}}} = R'(\theta_m) \\ \frac{p^2}{4} e^{-\frac{p\theta_m}{2}} = R''(\theta_m) \end{cases}$$

Pour simplifier les calculs posons :

$$M_I = \frac{\frac{Gc\theta_2}{2} + N_f - (MV)_I}{N_f}$$

dont la signification est d'être le rapport des matières volatiles parties au-delà du maximum de vitesse aux matières volatiles issues seulement des micelles.

Le calcul des composantes $A B C$ est détaillé dans l'appendice II (page 101).

On obtient alors une formule assez compliquée, celle-ci est simplifiable par l'astuce suivante : $R(\theta)$ apparaît comme terme correctif. Considérons la fonction :

$$V(\theta) = 1 - e^{-\frac{p\theta}{2}}$$

qui est donc une approximation de $v(\theta)$. En imposant les conditions (15) (page 95) à cette fonction on doit trouver des relations entre M_I , V et θ_m :

$$\begin{cases} N_f V(\theta_m) = N_f - N_f e^{-\frac{p\theta_m}{2}} \neq (MV)_I - \frac{Gc\theta_2}{2} \\ N_f V'(\theta_m) = N_f \frac{p}{2} e^{-\frac{p\theta_m}{2}} \neq V \\ N_f V''(\theta_m) = -\frac{N_f p^2}{4} e^{-\frac{p\theta_m}{2}} \neq 0 \end{cases}$$

Vu la faible valeur de p , la 3ème approximation est vérifiée. Les 2 premières s'écrivent encore :

(15bis)

$$\begin{cases} M_I \neq e^{-\frac{p\theta_m}{2}} \\ \frac{V}{N_f} \neq \frac{p}{2} e^{-\frac{p\theta_m}{2}} \end{cases}$$

en particulier

$$M_I < 1$$

donc il y a des matières volatiles issues des micelles qui partent avant l'inflexion de la courbe thermopondérale.

En utilisant ces approximations :

$$(16) \quad v(\theta) \approx 1 - e^{-\frac{p\theta}{2}} + \frac{p^2}{8} e^{-\frac{p\theta}{2}} \left(\theta\theta_m - 2\theta^2 + \frac{\theta^3}{\theta_m} \right)$$

Dans le cas de $\theta < \theta_2$ on peut remplacer les exponentielles par des développements limités pour trouver tout calcul fait l'équation de la courbe thermopondérale

(17) pour $\theta \leq \theta_2$

$$MV(\theta) = \frac{Gc\theta^2}{2\theta_2} + \frac{Nyp\theta^2(4+p\theta_m)}{8\theta_2}$$

(17bis) pour $\theta \geq \theta_2$

$$MV(\theta) = \frac{Gc\theta_2}{2} + Np \left[1 - e^{-\frac{p\theta}{2}} \left(1 - \frac{p^2}{8} \left(\theta\theta_m - 2\theta^2 + \frac{\theta^3}{\theta_m} \right) \right) \right]$$

Si l'on veut une plus grande précision la formule (17) peut être remplacée par un développement plus poussé :

$$(17ter) \quad MV(\theta) = \frac{Gc}{3} \frac{3\theta^2 + 2p\theta^3}{2\theta_2 + p\theta_2^2} + \frac{Nyp\theta^2(p\theta_m + 4 - p\theta)}{8\theta_2 + 4p\theta_2^2}$$

APPENDICE I - RECHERCHE DE LA BASE DE L'ESPACE ORTHONORME

Le calcul des normes et des produits intérieurs est immédiat puisque nous avons des intégrales eulériennes de seconde espèce :

$$\begin{aligned} N\psi_1 &= \int_0^\infty \theta^2 e^{-\theta} d\theta = 2 p^{-3} \\ N\psi_2 &= \int_0^\infty \theta^4 e^{-\theta} d\theta = 24 p^{-5} \\ N\psi_3 &= \int_0^\infty \theta^6 e^{-\theta} d\theta = 720 p^{-7} \\ (\psi_1, \psi_2) &= \int_0^\infty \theta^3 e^{-\theta} d\theta = 6 p^{-4} \\ (\psi_1, \psi_3) &= \int_0^\infty \theta^4 e^{-\theta} d\theta = 24 p^{-5} \\ (\psi_2, \psi_3) &= \int_0^\infty \theta^5 e^{-\theta} d\theta = 120 p^{-6} \end{aligned}$$

Utilisons le procédé d'orthogonalisation de Schmidt, soit la base cherchée. $\chi_1 \chi_2 \chi_3$

Nous pouvons calculer tout de suite :

$$\chi_1 = \frac{\psi_1}{\sqrt{N\psi_1}} = \frac{\theta}{\sqrt{2}} e^{-\frac{\theta}{2}} p^{3/2}$$

qui est alors évidemment normé. Cherchons φ_2 orthogonal à ψ_1 (donc à χ_1) en définissant φ_2 par la combinaison linéaire :

$$\varphi_2 = \lambda'_2 \psi_1 + \psi_2$$

la condition d'orthogonalité sera :

$$(\psi_1, \psi_2) = \int_0^\infty \left[\lambda_2^1 (\psi_1)^2 + \psi_1 \psi_2 \right] d\theta = 0$$

qui donne :

$$\lambda_2^1 = - \frac{(\psi_1, \psi_2)}{\sqrt{\psi_1}} = - \frac{6}{2} \frac{p^3}{p^4}$$

$$\psi_2 = -\frac{3}{p} \psi_1 + \psi_2 = \left(-\frac{3\theta + \theta^2}{p}\right) e^{\frac{\theta}{2}}$$

Normons :

$$\sqrt{\psi_2} = \int_0^\infty \left(\frac{9\theta^2 + \theta^4 - 6\theta^3}{p^2} \right) e^{-\frac{\theta}{2}} d\theta = \frac{9 \times 2 + 24 - 6 \times 6}{p^5} = \frac{6}{p^5}$$

d'où le second élément :

$$\chi_2 = \frac{\psi_2}{\sqrt{\psi_2}} = \frac{\theta^2 - 3\theta p^{-1} + p}{\sqrt{6}}$$

Soit alors :

$$\varphi_3 = \lambda_3^1 \psi_1 + \lambda_3^2 \psi_2 + \psi_3$$

où l'on détermine les 2 paramètres en imposant à φ_3 d'être orthogonal à ψ_1 et ψ_2 , et on trouve comme plus haut :

$$\begin{cases} \lambda_3^1 = - \frac{(\psi_1, \psi_3)}{\sqrt{\psi_1}} = - \frac{24p^3}{2p^5} = -12p^{-2} \\ \lambda_3^2 = - \frac{(\psi_2, \psi_3)}{\sqrt{\psi_2}} = - \frac{\int_0^\infty (-3\frac{\theta^4}{p} + \theta^5) e^{-\frac{\theta}{2}} d\theta}{6p^{-5}} = - \frac{-3 \times 24 + 120}{6p} = \frac{48}{p} \end{cases}$$

$$\varphi_3 = \left(\frac{12\theta}{p^2} - \frac{8\theta^2}{p} + \theta^3 \right) e^{-\frac{\theta}{2}}$$

$$\sqrt{\varphi_3} = \int_0^\infty \left[\frac{144\theta^2}{p^4} - \frac{792\theta^3}{p^3} + \frac{88\theta^4}{p^2} - \frac{16\theta^5}{p} + \theta^6 \right] e^{-\frac{\theta}{2}} d\theta = \frac{48}{p^7}$$

et finalement le troisième élément :

$$\chi_3 = \frac{\varphi_3}{\sqrt{\varphi_3}} = \frac{12\theta p^{-2} - 8\theta^2 p^{-1} + \theta^3}{4\sqrt{3}} e^{-\frac{\theta}{2}} p^{7/2}$$

APPENDICE II - CALCUL DES COMPOSANTES DE $R(\theta)$

Ecrivons d'abord la fonction développée avec ses 3 dérivés :

$$\begin{cases} R(\theta) = p^{3/2} \left(A \frac{\theta}{\sqrt{2}} + B \frac{p\theta^2 - 3\theta}{\sqrt{6}} + C \frac{p^2\theta^3 - 8p\theta^2 + 12\theta}{4\sqrt{3}} \right) e^{-\frac{p\theta}{2}} \\ R'(\theta) = p^{3/2} \left(A \frac{2 - \theta p}{2\sqrt{2}} + B \frac{-\theta^2 p^2 + 7\theta p - 6}{2\sqrt{6}} + C \frac{-\theta^3 p^3 + 14\theta^2 p^2 - 4\theta p + 24}{8\sqrt{3}} \right) e^{-\frac{p\theta}{2}} \\ R''(\theta) = p^{3/2} \left(A \frac{p^2\theta - 4p}{4\sqrt{2}} + B \frac{p^3\theta^2 - 11\theta p^2 + 20p}{2\sqrt{6}} + C \frac{p^4\theta^3 - 20p^3\theta^2 + 100p^2\theta - 12p}{16\sqrt{3}} \right) e^{-\frac{p\theta}{2}} \end{cases}$$

en utilisant les trois conditions et deux combinaisons linéaires, on arrive à un système de Cramer :

$$\begin{cases} -M_I + e^{-\frac{p\theta_m}{2}} = \left(A \frac{\theta_m}{\sqrt{2}} + B \frac{p\theta_m^2 - 3\theta_m}{\sqrt{6}} + C \frac{p^2\theta_m^3 - 8p\theta_m^2 + 12\theta_m}{4\sqrt{3}} \right) e^{-\frac{p\theta_m}{2}} p^{3/2} \\ \frac{V}{N_f} = \left(A \left(\frac{-1}{\sqrt{2}} \right) + B \frac{7 - 2\theta_m p}{\sqrt{6}} + C \frac{-44 + 28\theta_m p - 3\theta_m^2 p^2}{4\sqrt{3}} \right) e^{-\frac{p\theta_m}{2}} p^{3/2} \\ p \frac{M_I}{4} - \frac{V}{N_f} = \left(B \left(\frac{-2}{\sqrt{6}} \right) + C \frac{16 - 6\theta_m p}{4\sqrt{3}} \right) e^{-\frac{p\theta_m}{2}} p^{3/2} \end{cases}$$

Le déterminant principal du système vaut : $\frac{\theta_m^3}{12p^2} e^{-\frac{3\theta_m}{2}} p^{9/2}$

il ne peut pas être nul, le système est donc possible.

Le calcul complet conduit à :

Numérateur de A

$$\frac{e^{-p\theta_m}}{12\sqrt{2}} p^3 \left[(-24 + 30\theta_m p - 18\theta_m^2 p^2 + \frac{7}{2}\theta_m^3 p^3 - \frac{\theta_m^4 p^4}{4}) M_I + (-24\theta_m + 30\theta_m^2 p - 10\theta_m^3 p^2 + \theta_m^4 p^3) \frac{V}{N_f} + (24 - 18\theta_m p + 6\theta_m^2 p^2) e^{-\frac{p\theta_m}{2}} \right]$$

Numérateur de B

$$\frac{e^{-\frac{p\theta_m}{2}}}{4\sqrt{6}} \left[(16 + 14p\theta_m - 5\theta_m^2 p^2 + p^3 \frac{\theta_m^3}{2}) M_I + (-16\theta_m + 14p\theta_m^2 - 2p^2 \theta_m^3) \frac{v}{N_f} + (16 - 6p\theta_m) e^{-\frac{p\theta_m}{2}} \right]$$

Numérateur de

$$\frac{e^{-p\theta_m}}{2\sqrt{3}} \left[(-2 + p\theta_m - \frac{p^2 \theta_m^2}{4}) M_I + (\theta_m^2 p - 2p\theta_m) \frac{v}{N_f} + 2e^{-\frac{p\theta_m}{2}} \right]$$

L'application de ces valeurs dans la formule donnant $v(\theta)$ conduit au tableau suivant :

	M_I	$\frac{\theta_m v}{N_f}$	$e^{-\frac{p\theta_m}{2}}$
$\frac{\theta}{p^2}$	$-3\theta_m^2 p^2 + \theta_m^3 p^3 - \theta_m^4 p^4$	$-2\theta_m^2 p^2 + \frac{\theta_m^3}{2} p^3$	$-3\theta_m^2 p^2$
$\frac{\theta^2}{p}$	$3\theta_m p - \frac{3}{2} \theta_m^2 p^2 + \frac{\theta_m^3}{4} p^3$	$3\theta_m p - \theta_m^2 p^2$	$-3\theta_m p$
θ^3	$-1 + \frac{\theta_m p}{2} - \frac{\theta_m^2 p^2}{8}$	$-1 + \frac{\theta_m p}{2}$	$+1$

Chapitre sixième

○○○

- Interprétation micellaire de la plasticité -

○○○

A. - PLASTICITE SPHERIQUE ET PRESSION DE PLASTICITE

Soit une sphère (figure 9) et les micelles inscriptibles dans des cubes d'arête ε arrangés en sphères concentriques. Nous désignerons par z le rayon de la sphère et par R le rayon de la plus grande sphère.

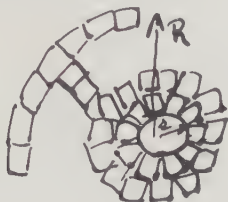


Figure 9

Sur la $i^{\text{ème}}$ couche de rayon ρ_i compris entre z et R se trouvent réparties v_i micelles :

$$v_i = \frac{4\pi\rho_i^2}{\varepsilon^2}$$

et sur la couche immédiatement supérieure :

$$v_{i+1} = 4\pi \left(\frac{\rho_i + \varepsilon}{\varepsilon} \right)^2$$

La plasticité est due à des liaisons physicochimiques entre les micelles, pour les faire glisser les unes sur les autres il faut développer un travail ΔW_i proportionnel au produit des nombres des micelles des 2 couches glissant l'une sur l'autre et à l'accroissement $\rho_i \Delta \rho_i$ de la surface dû à l'augmentation de volume de la sphère (S_p)

$$\Delta W_i = \varphi v_i v_{i+1} \rho_i \Delta \rho_i$$

le coefficient de proportionnalité φ sera appelé "coefficient de plasticité".

$$\Delta W_i = \frac{16\pi^2 \varphi}{\varepsilon^4} \rho_i^3 (\rho_i + \varepsilon)^2 \Delta \rho_i$$

Si la sphère (S_p) accroît son rayon de Δz :

$$\Delta \rho_i = \frac{z^2}{\rho_i^2} \Delta z$$

donc :

$$\Delta W_i = \frac{16\pi^2}{\varepsilon^4} \varphi \rho_i (\rho_i + \varepsilon)^2 z^2 \Delta z$$

Pour toute la masse plastique il faut faire la somme de cette expression depuis $i=1$ à $i=n_c$ où n_c est le nombre de couches, ΔW_p le travail contre la plasticité :

$$n_c = \frac{R-z}{\varepsilon}$$

$$\Delta W_p = \sum_{i=1}^{i=n_c} \rho_i (\rho_i + \varepsilon)^2 \cdot \frac{16\pi^2}{\varepsilon^4} \varphi z^2 \Delta z$$

or :

$$\rho_1 = z$$

$$\rho_2 = z + \varepsilon$$

$$\dots$$

$$\rho_i = z + (i-1)\varepsilon$$

et alors nous avons la récurrence :

$$\rho_i + \varepsilon = z + i\varepsilon$$

donc :

$$\rho_i (\rho_i + \varepsilon)^2 = [z + (i-1)\varepsilon] [z + i\varepsilon]^2$$

en développant les produits :

$$\rho_i (\rho_i + \varepsilon)^2 = z^3 + (3i-1)\varepsilon z^2 + (3i^2-2i)\varepsilon^2 z + i^2(i-1)\varepsilon^3$$

en utilisant les expressions de la somme des n_c premiers entiers, de leurs carrés et de leurs cubes :

$$\sum_{i=1}^{i=n_c} \rho_i (\rho_i + \varepsilon)^2 = z^3 + \left[\frac{3}{2} (n_c+1)n_c - 1 \right] \varepsilon z^2 + n_c (n_c+1) \left(n_c - \frac{1}{2} \right) \varepsilon^2 z + \left[\frac{n_c^4 - n_c^2}{4} + \frac{n_c^3 + n_c}{6} \right] \varepsilon^3$$

comme n_c est très grand on peut simplifier :

$$\sum_{i=1}^{i=n_c} \rho_i (\rho_i + \varepsilon)^2 = z^3 + \frac{3}{2} n_c^2 \varepsilon z^2 + n_c^3 \varepsilon^2 z + \frac{n_c^4}{4} \varepsilon^3$$

où l'on remplace n_c par sa valeur pour trouver tous calculs faits :

$$\sum_{i=1}^{i=n_c} \rho_i (\rho_i + \varepsilon)^2 = z^3 + \frac{(R-z)^2}{4\varepsilon} [3z^2 + 2Rz + R^2]$$

et finalement :

$$\Delta W_p = \frac{16 \pi^2 \varphi z^2}{\varepsilon^4} \left[z^3 + \frac{(R-z)^2}{4\varepsilon} (3z^2 + 2Rz + R^2) \right] \Delta z$$

Si la sphère (S_p) travaillait contre une pression extérieure P_0 , elle devrait fournir pour accroître son rayon de Δz un travail :

$$\Delta W_e = 4 \pi P_0 z^2 \Delta z$$

Si nous comparons à l'expression précédente, nous mettons en évidence une pression de plasticité $\mathcal{P}$ qui s'oppose à l'accroissement du volume de la sphère :

$$\mathcal{P} = \frac{4 \pi \varphi}{\varepsilon^4} \left[z^3 + \frac{(R-z)^2}{4\varepsilon} (3z^2 + 2Rz + R^2) \right]$$

Désignons par a l'épaisseur de la couche plastique :

$$(19) \quad \boxed{\mathcal{P} = \frac{4 \pi \varphi}{\varepsilon^4} \left[z^3 + \frac{a^2}{4\varepsilon} (6z^2 + 4za + a^2) \right]}$$

Dans le cas particulier où a est négligeable devant z

$$\mathcal{P} = \frac{4 \pi \varphi z^3}{\varepsilon^4}$$

B. - PLASTICITE CYLINDRIQUE

Il s'agit maintenant de relier le coefficient de plasticité ρ aux mesures obtenues par le plastomètre Gieseler. L'interprétation de cet appareil se fera en 3 parties : énergie à fournir à une micelle pour la déplacer contre les forces de plasticité, répartition des mouvements des micelles dans la chambre du plastomètre, énergie totale à fournir pour faire tourner les palettes du plastomètre.

1°/- Energie à fournir à une micelle :

Les cubes dans lesquels sont inscrites les micelles seront maintenant supposés situés dans des plans normaux à l'axe du cylindre et glissant dans ces plans.

Etudions un plan méridien et rapportons-le à 2 axes, l'axe des ρ selon le rayon du cylindre, et l'axe des h selon la hauteur de la chambre.

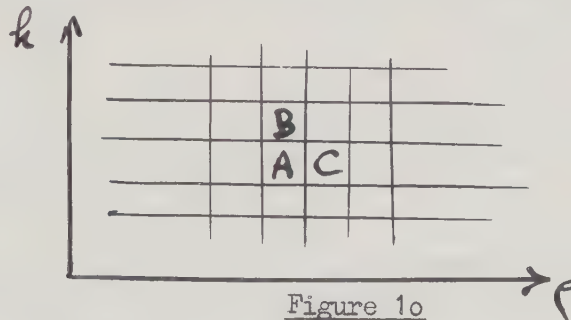


Figure 10

La micelle **A** est définie à une rotation près d'axe h par ses coordonnées ρ et h .

Soit **B** et **C** les micelles voisines disposées comme l'indique la figure 10.

Les nombres de micelles de ces 3 types sont :

$$N_A = \frac{2\pi\rho}{\varepsilon} \quad N_B = \frac{2\pi\rho}{\varepsilon} \quad N_C = \frac{2\pi(\rho + \varepsilon)}{\varepsilon}$$

Désignons par α l'angle de rotation d'une micelle autour de l'axe h

rotation	A	$\alpha_A(\rho, h)$
-	B	$\alpha_B(\rho, h + \varepsilon)$
-	C	$\alpha_C(\rho + \varepsilon, h)$

La surface de frottement de A sur B est au cours des rotations :

$$\varepsilon \rho (\alpha_A - \alpha_B)$$

donc le travail des micelles A sur les micelles B est (par analogie à la plasticité sphérique) :

$$W_{AB} = \varphi \gamma_A \gamma_B \varepsilon \rho (\alpha_A - \alpha_B)$$

$$W_{AB} = \frac{4\pi \rho^2}{\varepsilon^2} \varphi \varepsilon \rho [\alpha(\rho, h) - \alpha(\rho, h + \varepsilon)]$$

en utilisant la formule des accroissements finis :

$$W_{AB} = -\frac{4\pi \rho^2}{\varepsilon^2} \varphi \varepsilon^2 \rho \frac{\partial \alpha(\rho, h + \varepsilon')}{\partial h}$$

avec

$$0 < \varepsilon' < \varepsilon$$

Comme une micelle est infiniment petite par rapport à la hauteur de la chambre du plastomètre, on peut négliger ε et à fortiori ε' devant h :

$$W_{AB} = -4\pi^2 \varphi \rho^3 \frac{\partial \alpha(\rho, h)}{\partial h}$$

on établira de même :

$$W_{AC} = -4\pi^2 \varphi \rho^3 \frac{\partial \alpha(\rho, h)}{\partial \rho}$$

en négligeant alors ε devant ρ .

Finalement pour toutes les micelles du type A :

$$W_A = W_{AB} + W_{AC}$$

$$W_A = -4\pi^2 \varphi \rho^3 \left[\frac{\partial \alpha}{\partial \rho} + \frac{\partial \alpha}{\partial h} \right]$$

Pour continuer, il faut connaître l'expression de α en fonction de ρ et h , ou du moins ses 2 différentielles partielles premières ; pour cela nous sommes ainsi conduits à résoudre le problème de la répartition des mouvements des micelles à l'intérieur de la chambre du plastomètre.

2°/- Expression de α :

La micelle A reçoit des forces de plasticité d'entraînement des micelles D et E qui tournent plus vite (plus proches des palettes et plus éloignées des bords), mais en cède à B et C . Comme une masse plastique qui ne subit aucune contrainte reste en équilibre, les 4 forces précédentes s'annulent.

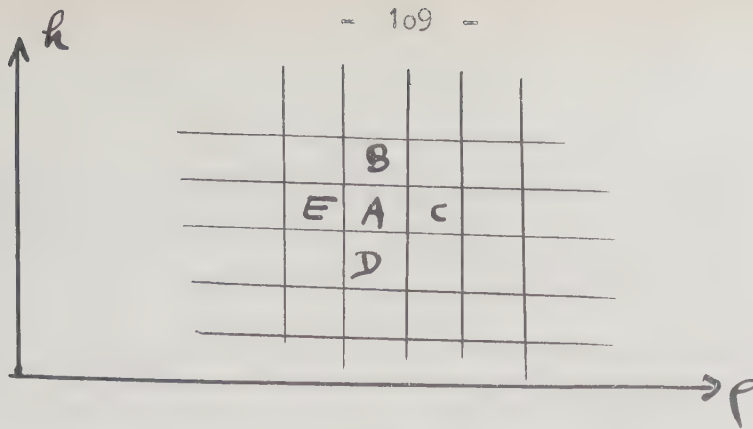


Figure 11

Si A se déplace plus que B , c'est que la liaison entre les 2 micelles est faible, mais si A reste très près de B pendant les déplacements relatifs, c'est que la liaison est forte. Autrement dit la force de plasticité est inversement proportionnelle à l'écart des déplacements et on peut écrire la condition d'équilibre :

$$\frac{1}{\alpha_D - \alpha_A} + \frac{1}{\alpha_E - \alpha_A} + \frac{1}{\alpha_A - \alpha_B} - \frac{1}{\alpha_A - \alpha_C} = 0$$

$$\begin{cases} \alpha_D - \alpha_A = \alpha(p, h - \varepsilon_1) - \alpha(p, h) = \varepsilon_1 \frac{\partial \alpha}{\partial h}(p, h - \varepsilon_1) \\ \alpha_E - \alpha_A = \alpha(p - \varepsilon_2, h) - \alpha(p, h) = -\varepsilon_2 \frac{\partial \alpha}{\partial p}(p - \varepsilon_2, h) \\ \alpha_A - \alpha_B = \alpha(p, h) - \alpha(p, h + \varepsilon_3) = -\varepsilon_3 \frac{\partial \alpha}{\partial h}(p, h + \varepsilon_3) \\ \alpha_A - \alpha_C = \alpha(p, h) - \alpha(p + \varepsilon_4, h) = -\varepsilon_4 \frac{\partial \alpha}{\partial p}(p + \varepsilon_4, h) \end{cases}$$

et la condition d'équilibre devient :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \alpha}{\partial p}(p - \varepsilon_2, h) \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial p}(p + \varepsilon_4, h) \left[\frac{\partial \alpha}{\partial h}(p, h + \varepsilon_3) - \frac{\partial \alpha}{\partial h}(p, h - \varepsilon_1) \right] \\ & + \frac{\partial \alpha}{\partial h}(p, h - \varepsilon_1) \frac{\partial \alpha}{\partial h}(p, h + \varepsilon_3) \left[\frac{\partial \alpha}{\partial p}(p - \varepsilon_2, h) - \frac{\partial \alpha}{\partial p}(p + \varepsilon_4, h) \right] = 0 \end{aligned}$$

en faisant tendre vers zéro les $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4$ et en employant une dernière fois la formule des accroissements finis, on arrive à la relation entre les différentielles partielles :

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p} \right)^2 \frac{\partial^2 \alpha}{\partial h^2} - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial h} \right)^2 \frac{\partial^2 \alpha}{\partial p^2} = 0$$

On démontre (Appendice III - page 123) que l'intégrale particulière correspondant au problème est

$$\alpha = \alpha_0 \left| \pi \frac{R h + p H - p h}{R H} \right|$$

On en déduit que les surfaces où les micelles ont le même déplacement angulaire s'obtiennent en faisant tourner l'arc AB d'hyperbole équilatère d'asymptotes R et H par rapport à l'axe de la chambre - figure 12 :

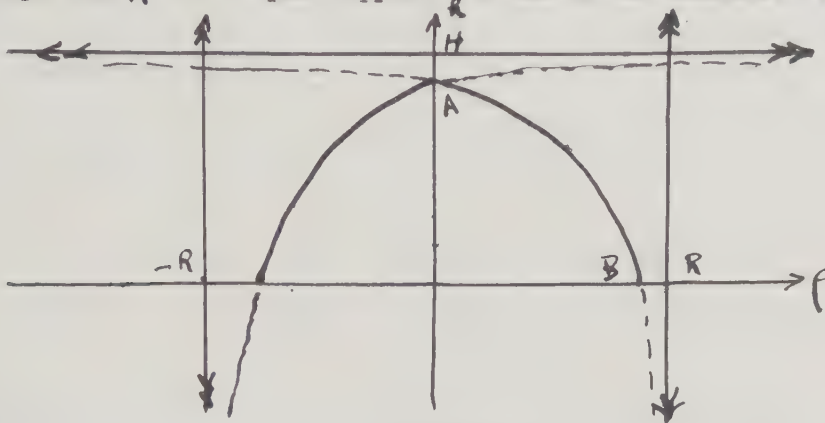


Figure 12

3°/- Energie totale à fournir pour faire tourner les palettes :

De la valeur trouvée pour α on peut expliciter :

$$\frac{d\alpha}{dh} = \alpha_0 \frac{R - p}{R h + p H - p h}$$

$$\frac{d\alpha}{dp} = \alpha_0 \frac{H - h}{R h + p H - p h}$$

et dès lors on obtient l'énergie W_A nécessaire aux micelles A :

$$W_A = -4\pi^2 \varphi \alpha_0 p^3 \frac{H + R - p - h}{R h + p H - p h}$$

L'énergie totale à fournir à toutes les micelles s'obtiendra donc en faisant la somme; vu que les dimensions des micelles sont infiniment petites vis-à-vis de celles du plastomètre, on a intérêt à effectuer une double intégration. C'est-à-dire que les micelles A ayant les dimensions ε selon les axes p et h :

$$W = -\frac{4\pi^2 \varphi \alpha_0}{\varepsilon^2} \int_0^R \int_0^H p^3 \frac{H + R - p - h}{R h + p H - p h} dh dp$$

représente l'énergie à fournir à l'ensemble des micelles ; or sachant que :

$$\frac{H + R - \rho - h}{R h + H \rho - \rho h} = \frac{1}{\rho - R} + \frac{H R + (R - \rho)^2}{(R - \rho)^2 h + \rho H (R - \rho)}$$

$$W = - \frac{4\pi^2 \varphi \alpha_0}{\varepsilon^2} \int_0^R \rho^3 \left[\frac{H}{\rho - R} + \left(1 + \frac{H R}{(R - \rho)^2} \right) \frac{R}{\rho} \right] d\rho$$

Le calcul de l'intégrale est détaillé dans l'Appendice IV - page 126
on trouve alors :

$$\int_0^R \rho^3 \left[\frac{H}{\rho - R} + \left(1 + \frac{H R}{(R - \rho)^2} \right) \frac{R}{\rho} \right] d\rho = R^3 \left[\frac{7}{12} H + \frac{R}{16} \right]$$

où R : rayon de la chambre

H : hauteur de la chambre comptée à partir
des palettes

finalement en tenant compte des 2 parties symétriques :

$$2W = - \frac{2\pi^2 \varphi \alpha_0}{\varepsilon^2} R^3 \left(\frac{7}{3} H + \frac{R}{4} \right)$$

Ce travail est homogène au couple du plastomètre, alors nous pouvons
écrire :

(20) $\alpha_0 = K \frac{\varepsilon^2}{\varphi}$

où K est une constante d'origine purement géométrique

$$K = \frac{-6}{2\pi^2 R^3 \left(\frac{7}{3} H + \frac{R}{4} \right)}$$

Septième énoncé :

La rotation du plastomètre ne dépend pas seulement de la plasticité du milieu mais aussi proportionnellement au carré de la dimension des micelles.

Ce calcul, qui pouvait sembler à première vue quelque peu inutile et fastidieux pour un plastomètre, présente cependant le gros intérêt de montrer que le plastomètre Gieseler ne mesure pas seulement la plasticité du charbon mais fait de plus intervenir (et au carré) la dimension des micelles.

C'est alors que l'on s'explique fort bien que certains charbons réputés fusibles, introduits dans les pâtes lorraines justement pour donner de la fluidité au milieu, peuvent donner au plastomètre Gieseler des maxima nettement inférieurs à ceux des charbons lorrains, simplement parce qu'ils possèdent des micelles nettement plus petites.

C. - VARIATIONS DE LA PLASTICITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Rappelons que nous avons appelé coefficient de plasticité φ le coefficient de proportionnalité du travail W nécessaire pour faire glisser ν_1 micelles sur ν_2 micelles pour faire varier de ΔS la surface de contact.

$$\Delta W = \varphi \nu_1 \nu_2 \Delta S$$

et que dans ce cas la formule du plastomètre était

$$\alpha_0 = \frac{K \varepsilon^2}{\varphi}$$

Or, à la température θ nous avons la répartition :

$N(\theta) u(\theta)$	micelles fondues
$N(\theta) v(\theta)$	micelles décomposées
$N(\theta) w(\theta)$	micelles inertes mais libres
$N - N(\theta)$	micelles encore liées.

Le coefficient φ par analogie avec ce qui se passe pour un lubrifiant sera diminué par l'apparition d'une phase liquide, écrivons donc :

$$\varphi = \frac{\varphi_0}{(1-x)^\lambda}$$

où λ est un exposant positif égal à 2,5 (45) et x le rapport de la masse solide à la masse totale, soit :

$$1 - x = \frac{N(\theta) u(\theta)}{N}$$

donc :

$$\varphi = \varphi_0 \left[\frac{N}{N(\theta) u(\theta)} \right]^\lambda$$

Dans le coefficient K intervient le produit des micelles frottant l'une sur l'autre. Il s'en suit que ce coefficient doit être modifié par le produit du nombre de micelles libres $N(\theta) w(\theta)$ se déplaçant par plasticité sur toutes les autres micelles non fondues (une micelle libre peut se déplacer par plasticité sur une autre micelle même si celle-ci est encore liée ou s'est décomposée et s'est reliée à d'autres micelles déjà décomposées).

Alors K est à multiplier par :

$$N(\theta) w(\theta) \frac{N - N(\theta) u(\theta)}{N^2}$$

puisque l'on avait considéré l'existence de N micelles libres dans la théorie de la plasticité cylindrique.

Il s'en suit que finalement :

$$(21) \quad \alpha_0(\theta) = \frac{K \varepsilon^2}{\varphi_0} \frac{N^{\lambda+1}(\theta) u^\lambda(\theta) w(\theta) [N - N(\theta) u(\theta)]}{N^{\lambda+2}}$$

La formule 19 (page 106) de la pression de plasticité sera modifiée de même :

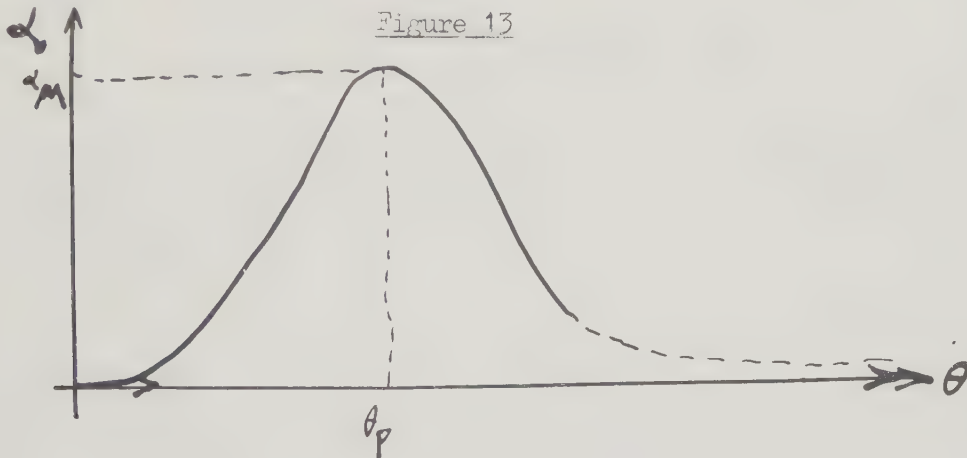
$$(22) \quad \mathcal{P}(\theta) = \frac{4\pi\gamma_0}{\varepsilon^4} \left[z^3 + \frac{z^2}{4\varepsilon} (6z^2 + 4z\varepsilon + \varepsilon^2) \right] \frac{N^{\lambda-2} w(\theta) [N - N(\theta) u(\theta)]}{N^{\lambda-1}(\theta) u^{\lambda}(\theta)}$$

avec le cas particulier :

$$\mathcal{P}(\theta) = \frac{4\pi\gamma_0 z^3}{\varepsilon^4} \frac{N^{\lambda-2} w(\theta) [N - N(\theta) u(\theta)]}{N^{\lambda-1}(\theta) u^{\lambda}(\theta)}$$

D. - FORME IMPLICITE ET PROPRIETES DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION $u(\theta)$

La formule (21) nous montre que l'angle α_0 dont tournent les palettes du plastomètre Gieseler est une fonction de la température. L'on sait que pratiquement l'opérateur effectue une mesure toutes les minutes et évalue ainsi α_0 pour chaque minute pour obtenir une courbe du type de celle représentée par la figure 13, puisque l'on sait au temps où l'on a repéré la rotation des palettes la valeur de la température. Désignons par θ_p (comptée à partir de T_1) la température du maximum α_m .



Cette courbe ressemble à la courbe de Gauss, mais ce n'en est pas une, car pour $\theta=0$ aucune micelle n'étant libre $\alpha_0=0$. Par contre pour $\theta \rightarrow \infty$, $v(\theta) \rightarrow 1$ donc $u(\theta) \rightarrow 0$ et alors on peut admettre l'existence de la branche infinie quoique les palettes s'arrêtent effectivement à une température ayant une valeur finie.

Lorsqu'on augmente suffisamment la température, toutes les micelles sont décomposées : $w(\theta) \rightarrow 0$ et en particulier :

$$\frac{u(\theta)}{1-v(\theta)}$$

est une forme indéterminée $\frac{0}{0}$, par la règle de L'Hôpital sa limite est celle de $-\frac{u'(\theta)}{v'(\theta)}$, or puisque dans ce domaine $w(\theta)$ est nul :

$$\begin{aligned} u(\theta) + v(\theta) &\rightarrow 1 \\ u'(\theta) + v'(\theta) &= 0 \end{aligned}$$

Donc pour $\theta \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} u(\theta) &\sim 1 - v(\theta) \\ u(\theta) &\sim \left(1 - \frac{p^2 \theta^3}{8 \theta_m}\right) e^{-\frac{p\theta}{2}} \end{aligned}$$

L'équation de la courbe de la figure 13 n'est autre que l'équation (21)
(page 113) :

dans le second membre remplaçons :

$w(\theta)$ par $1 - u(\theta) - v(\theta)$

$N(\theta)$ par sa valeur de l'équation (10) (page 86)

$v(\theta)$ par sa valeur de l'équation (16) (page 90)

$$(23) \quad \frac{\varphi_0 \alpha_0(\theta)}{\kappa \varepsilon^2} \left(\frac{e^{p\theta} - 1}{e^{p\theta_2} - 1} \right)^{\lambda+1} \left[e^{-\frac{p\theta}{2}} - \frac{p^2}{8} e^{-\frac{p\theta}{2}} \left(\theta \theta_m - 2\theta_2 + \frac{\theta^3}{\theta_m} \right) - u(\theta) \right] \\ \left[1 - \frac{e^{p\theta} - 1}{e^{p\theta_2} - 1} u(\theta) \right] u^\lambda(\theta)$$

où, rappelons-le, θ désigne les valeurs de θ au plus égales à θ_2 .

L'équation (23) est en particulier vérifiée pour $\alpha_0(0) = 0$ sans imposer $u(0) = 0$

Huitième énoncé :

A la différence de ce qui se passe pour la décomposition, certaines micelles peuvent fondre dès leur libération, même si elles sont les premières à être libérées.

Plaçons-nous maintenant au-delà de θ_2 , par exemple au voisinage de θ_p

$$(24) \quad \frac{\varphi_0 \alpha_0(\theta)}{\kappa \varepsilon^2} = \left[e^{-\frac{p\theta}{2}} - \frac{p^2}{8} e^{-\frac{p\theta}{2}} \left(\theta \theta_m - 2\theta_2 + \frac{\theta^3}{\theta_m} \right) - u(\theta) \right] \left[1 - u(\theta) \right] u^\lambda(\theta)$$

Dérivons les 2 membres :

$$\frac{\varphi_0 \alpha_0'(\theta)}{\kappa \varepsilon^2} = (1-u)u^\lambda \left\{ -\frac{p}{2} e^{-\frac{p\theta}{2}} - \frac{p^2}{8} e^{-\frac{p\theta}{2}} \left[\theta_m - 4\theta + 3\frac{\theta^2}{\theta_m} - \frac{p}{2} \left(\theta \theta_m - 2\theta_2 + \frac{\theta^3}{\theta_m} \right) \right] \right\} \\ - u'(\theta) \left\{ - \left[u'(\theta) u^\lambda(\theta) - \lambda u'(1-u) u^{\lambda-1} \right] \left[e^{-\frac{p\theta}{2}} - \frac{p^2}{8} e^{-\frac{p\theta}{2}} \left(\theta \theta_m - 2\theta_2 + \frac{\theta^3}{\theta_m} \right) \right] \right\}$$

Pour $\theta = \theta_p$, le 1er membre est par définition nul, mais on constate qu'il n'est pas nécessaire que $u'(\theta) = 0$ pour que le 2ème membre le soit également. Ce curieux résultat peut s'exprimer par le :

Neuvième énoncé ou paradoxe du plastomètre :

Le maximum de vitesse de rotation du plastomètre Gieseler ne coïncide pas obligatoirement avec le maximum de micelles fondues.

Ce paradoxe n'est autre que la distinction entre plasticité et fluidité. Pour le rendre plus tangible prenons deux cas très particuliers. Supposons qu'à une température donnée 1/5 des micelles soient fondues, et presque toutes les autres inertes ; nous avons un milieu où peu de liquide tient en suspension de nombreuses particules solides : les palettes auront difficile à se déplacer. Elevons la température à un point tel que les micelles inertes vont se décomposer en cellules de semi-coke et que la moitié des micelles précédemment fondues se décompose également ; nous obtenons moitié du liquide précédent, mais avec beaucoup moins de particules également (puisque les micelles se ressoldent par paquets en se décomposant), le travail de plasticité devient moins important ; nous noterons dans ce 2ème cas avec une phase fluide moins importante, une plasticité plus grande.

Dérivons encore l'équation (23) mais cette fois au point $\theta = 0$, pour trouver que le second membre est nul puisque l'on a :

$$e^{p\theta} - 1$$

toujours en facteur. -

dès lors : $u'(\theta) = 0$

Donc à la figure 13 la courbe du plastomètre part de l'origine tangentielle à l'axe des abscisses.

Pour que $u(\theta)$ ait la limite signalée précédemment lorsque la variable augmente indéfiniment, nous pouvons prendre pour sa représentation :

$$(25) \quad u(\theta) = \left[1 - \frac{p^2}{8} \frac{\theta^3}{\theta_m} - \frac{B}{p\theta + D} \right] e^{-\frac{p\theta}{2}}$$

où B et D sont positifs.

L'étude de cette fonction permet d'obtenir des renseignements intéressants.

1°/- Lorsque la variable prend une valeur suffisamment grande le signe de la fonction est celui de

$$1 - \frac{p^2}{8} \frac{\theta^3}{\theta_m}$$

or puisque $u(\theta) \sim 1 - v(\theta)$ pour une valeur de la variable suffisamment grande et que $v(\theta) \leq 1$ ceci impose :

Dixième énoncé :

Pour tous les charbons $\frac{p^2}{8} \frac{\theta^3}{\theta_m} < 1$

En première approximation on peut même dire que cette expression commande l'importance de la fusibilité d'un charbon.

2°/- La courbe représentative admet une asymptote d'abscisse $-\frac{D}{p}$ positive ou négative. Lorsque $\theta \rightarrow -\frac{D}{p}$ à droite, $u(\theta)$ diminue indéfiniment.

3°/- Dans l'expression de $u(\theta)$ l'exponentielle décroît de façon monotone, le crochet a une dérivée qui s'annule pour θ racine de

$$3p\theta^2(p\theta + D)^2 = 8B\theta_m$$

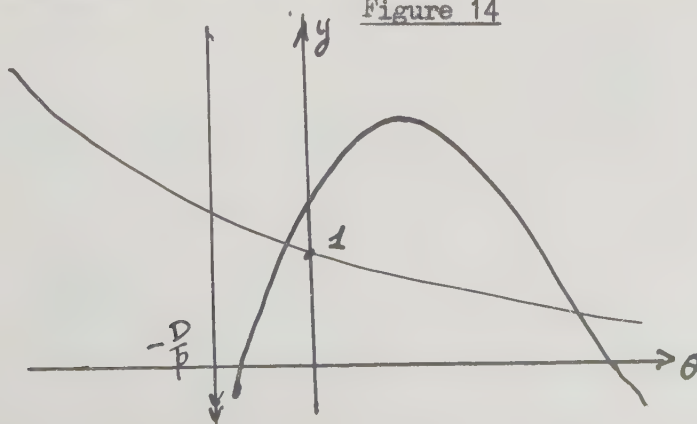
ou encore vu que p et D sont positifs et que nous ne nous intéressons qu'aux valeurs positives de la variable :

$$p\theta^2 + D\theta - 2\sqrt{\frac{2B\theta_m}{3p}} = 0$$

qui a toujours 2 racines de signes contraires et de façon plus précise on vérifie que la racine négative est inférieure à $-\frac{D}{p}$

Il s'en suit que $u(\theta)$ admet pour variations le produit des 2 variations de la figure suivante :

Figure 14



Il est logique d'en conclure l'existence d'un maximum pour $u(\theta)$.
Mais pour conclure sur le signe de l'abscisse de ce maximum il suffit d'étudier le signe de la pente de la tangente au point $\theta = 0$. Ce signe est celui de

$$\frac{B}{2D} + \frac{B}{D^2} - \frac{1}{2}$$

Il est donc positif pour :

$$B > \frac{D^2}{D+2}$$

D'autre part l'ordonnée à l'origine a pour signe celui de

$$1 - \frac{B}{D}$$

donc pour $B < D$ $u(0) > 0$

et comme

$$D > \frac{D^2}{D+2}$$

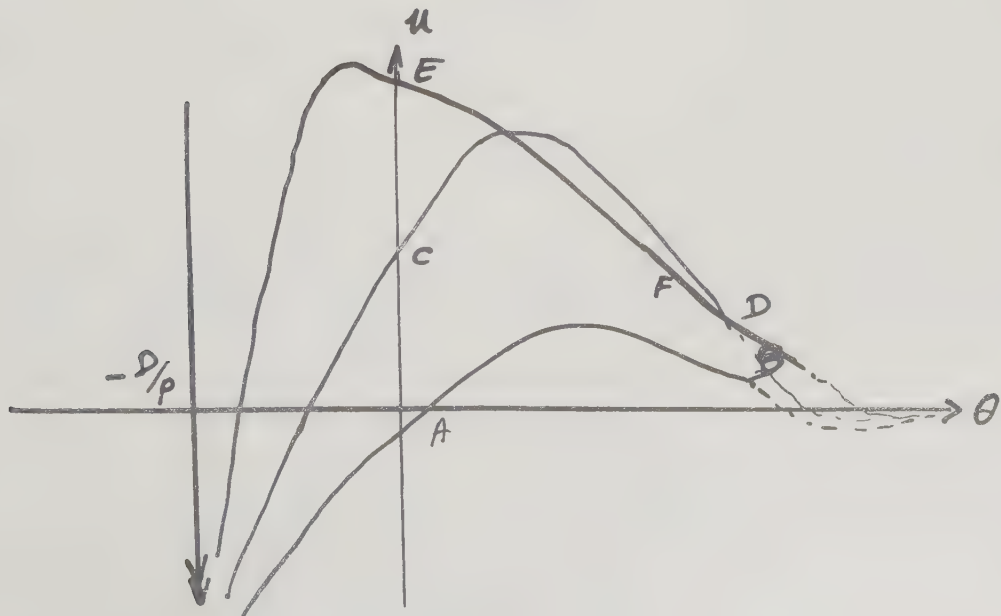
dans ce cas nous pouvons avoir les 2 signes possibles pour la pente, tandis que pour

$$u(0) < 0$$

il ne peut y avoir qu'une pente positive.

Tout ceci nous conduit aux 3 types de courbes de la figure 15 :

Figure 15



Onzième énoncé :

La pseudo-fusion des charbons peut se faire selon 3 processus :

- a)- pendant un certain intervalle de température suivant les premières ruptures de chaîne il n'y a pas de micelles fondues, mais ensuite il y a une rapide croissance de la fraction fondue jusqu'à un maximum (AB)
- b)- Il y a des micelles fondues dès les premières ruptures et la fraction fondue passe par un maximum (CD)
- c)- Il y a des micelles fondues dès les premières ruptures et la fraction fondue décroît de façon monotone (EF).

N.B. 1 : Dans ce dernier cas il ne faut pas comprendre que le nombre total de micelles fondues décroît, car ce nombre total est :

$$N(\theta) u(\theta)$$

ou $N(\theta)$ a une croissance exponentielle jusqu'à $\theta = \theta_2$.

N.B. 2 : Le terme $\frac{B}{p\theta + D}$ introduit dans $u(\theta)$ ressemble un peu au "deus ex machina".

Nous en verrons la justification à posteriori.

4°/- Ecrivons la formule (21) (page 113) pour $\theta > \theta_2$

$$d_0(\theta) = \frac{K\varepsilon^2}{\varphi_0} w(\theta) u'(\theta) [1 - u(\theta)]$$

La proportion de micelles inertes par définition même est constamment décroissante. Si le maximum de rotation est au-delà de θ_2 il s'en suit que :

$$u'(\theta) [1 - u(\theta)]$$

est forcément croissant dans cette zone.

- Soit encore : $\lambda u'(\theta) u^{\lambda-1}(\theta) [1 - u(\theta)] - u'(\theta) u'(\theta) > 0$

comme u est positif, ou bien nous trouvons dans le cas $u'(\theta_2) < 0$ il y a une forte possibilité pour que le maximum de plasticité soit dépassé, ou alors $u'(\theta_2) > 0$ et nous nous trouvons dans le cas où la plasticité n'a pas atteint son maximum alors :

$$\lambda(1 - u) - u > 0$$

(26)

$$u < \frac{\lambda}{\lambda + 1} \text{ soit } 0,71$$

E. - ZONE DE PLASTICITE

Il est très habituel lorsque l'on effectue des mesures avec le plastomètre Gieseler non seulement de repérer la vitesse de rotation maximum mais aussi les températures dites de début et de fin de plasticité, c'est-à-dire celles où la vitesse de rotation devient supérieure puis inférieure à 20 degrés d'arc par minute.

Voyons comment calculer ces valeurs qui nous seront utiles dans la suite. Rappelons la formule (21) (page 113)

$$\alpha_0(\theta) = \frac{\kappa \varepsilon^2}{\varphi_0} \frac{N^{\lambda+1}(\theta) u(\theta) [1 - v(\theta) - u(\theta)] [N - N(\theta) u(\theta)]}{N^{\lambda+2}}$$

Au début de la zone de plasticité nous pouvons remplacer les diverses fonctions par des développements limités (justifiés par la faible valeur de $p\theta$)

$$\begin{aligned} N(\theta) &= \frac{N(e^{p\theta} - 1)}{e^{p\theta_2} - 1} \approx \frac{Np\theta}{e^{p\theta_2} - 1} \\ v(\theta) &= 1 - e^{-\frac{p\theta}{2}} + \frac{p^2}{8} e^{-\frac{p\theta}{2}} \left(\theta \theta_m - 2\theta^2 + \frac{\theta^3}{\theta_m} \right) \approx \frac{p\theta}{2} + \frac{p^2}{8} \theta_m \theta \\ u(\theta) &= \left[1 - \frac{p^2}{8} \frac{\theta^3}{\theta_m} - \frac{B}{p\theta + D} \right] e^{-\frac{p\theta}{2}} \approx \left(1 - \frac{B}{D} \right) \left(1 - \frac{p\theta}{2} \right) \end{aligned}$$

pour obtenir :

$$\alpha_0(\theta) \approx \frac{\kappa \varepsilon^2}{\varphi_0} \left(\frac{p\theta}{e^{p\theta_2} - 1} \right)^{\lambda+1} \left(1 - \frac{B}{D} \right)^{\lambda} \left(1 - \frac{p\theta}{2} \right)^{\lambda} \left[-\frac{p^2}{8} \theta_m \theta + \frac{B}{D} \left(1 - \frac{p\theta}{2} \right) \right] \left[1 - \frac{p\theta}{e^{p\theta_2} - 1} \left(1 - \frac{B}{D} \right) \left(1 - \frac{p\theta}{2} \right) \right]$$

$$\alpha_0(\theta) = \frac{\kappa \varepsilon^2}{\varphi_0} \left(\frac{p\theta}{e^{p\theta_2} - 1} \right)^{\lambda+1} \cdot \left(1 - \frac{B}{D} \right)^{\lambda} \cdot \frac{B}{D}$$

La valeur $\alpha_0 = 20$ étant fixée arbitrairement comme limite de la zone de plasticité, posons :

$$\varphi = \frac{20 \varphi_0}{\kappa}$$

pour définir ainsi la température de la zone de plasticité (comptée comme toujours à partir de T_1)

$$(27) \quad \theta_d = \left[\frac{\varphi}{\varepsilon^2 B(D-B)} \right]^{\frac{1}{\lambda+1}} \frac{D}{p} (e^{p\theta_2} - 1)$$

Ceci nécessite que $D > B_c$ c'est à dire ne pas se trouver dans l'arc (AB) de la figure 15. Nous verrons que ce cas correspond aux charbons secs dont la zone de plasticité ne présente aucun intérêt.

Pour avoir la fin de la zone, raisonnons de la façon suivante : nous nous trouvons certainement au-delà de θ_2 , il reste donc :

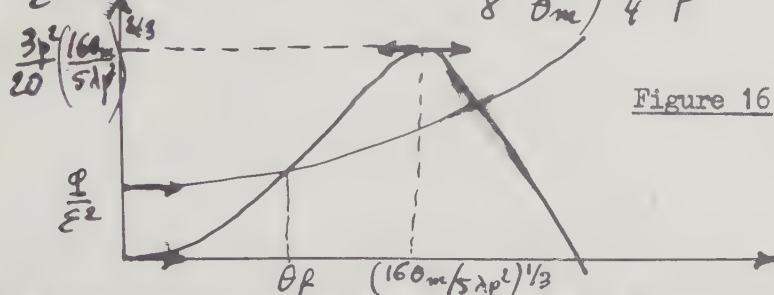
$$\alpha_0(\theta) = \frac{K \varepsilon^2}{\varphi_0} u^\lambda (1-u-v)(1-u)$$

or dans le cas de fin de plasticité u est négligeable devant 1 et $1-v-u \sim \frac{p^2}{4} \theta^2 e^{-\frac{p^2}{2}}$

$$\frac{\varphi}{\varepsilon^2} \sim \left(1 - \frac{p^2}{8} \frac{\theta_f^3}{\theta_m}\right)^\lambda \frac{p^2}{4} \theta_f^2 e^{-\frac{p(\lambda+1)}{2} \theta_f}$$

Comme nous l'avons déjà fait nous pouvons développer :

$$(28) \quad \frac{\varphi}{\varepsilon^2} e^{\frac{p(\lambda+1)}{2} \theta_f} \sim \left(1 - \lambda \frac{p^2}{8} \frac{\theta_f^3}{\theta_m}\right) \frac{p^2}{4} \theta_f^2$$



d'où la détermination graphique de θ_f de la figure 16 ; nous discuterons dans un autre chapitre les variations de θ_f .

Pour le moment indiquons que pour ε décroissant :

- la relation (20) page 111 montre que α_0 décroît
- la relation (27) page 121 montre que θ_d croît
- la figure 16 montre que θ_f croît.

Douzième énoncé

A fluidité égale, si le maximum de plasticité est abaissé du fait de la diminution de grosseur des micelles d'un charbon à un autre, la zone de plasticité se déplace vers des températures plus élevées.

APPENDICE III - INTEGRATION DE L'EQUATION AUX DIFFERENTIELLES PARTIELLES
DU SECOND ORDRE

Dans tout le calcul qui amène à cette équation, nous n'avons pas favorisé ρ par rapport à h , il s'en suit que α est fonction symétrique de ses deux variables. L'équation proposée peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \rho}\right)^2}{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial h}\right)^2} = \frac{\frac{\partial^2 \alpha}{\partial h^2}}{\frac{\partial^2 \alpha}{\partial \rho^2}}$$

et vu la symétrie la valeur commune des rapports est constante ($= 1$).

En permutant les moyens il vient deux nouvelles proportions égales, mais leur valeur commune n'est plus égale à 1, elle est encore constante ; soit $\mathcal{A}$ cette valeur :

$$\frac{\frac{\partial^2 \alpha}{\partial \rho^2}}{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \rho}\right)^2} = \frac{\frac{\partial^2 \alpha}{\partial h^2}}{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial h}\right)^2} = \mathcal{A}$$

Nous sommes ainsi amenés à intégrer séparément 2 équations du second ordre et à éliminer la constante $\mathcal{A}$ entre les 2 résultats.

Si $f(\rho)$ et $g(h)$ désignent 2 fonctions arbitraires une première intégration conduit à :

$$\begin{cases} -\frac{1}{\frac{\partial \alpha}{\partial \rho}} = \mathcal{A}\rho + g(h) \\ -\frac{1}{\frac{\partial \alpha}{\partial h}} = \mathcal{A}h + f(\rho) \end{cases} \quad \begin{cases} \frac{\partial \alpha}{\partial \rho} = \frac{-1}{\mathcal{A}\rho + g(h)} \\ \frac{\partial \alpha}{\partial h} = \frac{-1}{\mathcal{A}h + f(\rho)} \end{cases}$$

Intégrons une seconde fois avec $F(\rho)$ et $G(h)$ arbitraires :

$$\begin{cases} \alpha = -\frac{1}{\mathcal{A}} \int \frac{1}{\mathcal{A}\rho + g(h)} + \frac{1}{\mathcal{A}} \int G(h) \\ \alpha = -\frac{1}{\mathcal{A}} \int \frac{1}{\mathcal{A}h + f(\rho)} + \frac{1}{\mathcal{A}} \int F(\rho) \end{cases}$$

Chercher à éliminer directement la constante $\mathcal{A}$ conduirait à résoudre une équation transcendante, tournons la difficulté en écrivant que les 2 valeurs calculées pour α sont identiques :

$$\mathcal{L} \left| \frac{\mathcal{A} [p + g(h)]}{G(h)} \right| = \mathcal{L} \left| \frac{\mathcal{A} [h + f(e)]}{F(e)} \right|$$

en égalant les arguments on déduit :

$$\mathcal{A} = \frac{f(e)G(h) - F(e)g(h)}{eF(e) - hG(h)}$$

et en reportant cette valeur dans l'une quelconque des expressions de α , on trouvera finalement l'intégrale générale

$$\alpha = \frac{hG(h) - eF(e)}{f(e)G(h) - F(e)g(h)} \mathcal{L} \left| \frac{eF(e)G(h) - h g(h)G(h)}{G(h)[eF(e) - hG(h)]} \right|$$

Reste pour expliciter les 4 fonctions arbitraires à imposer les conditions aux limites :

1°/- Tout d'abord nous sommes maîtres de la constante $\mathcal{A}$ qui dépend des 4 fonctions arbitraires ; choisissons-la donc telle que $\alpha_0 = -\frac{1}{\mathcal{A}}$ où α_0 est l'angle de rotation des palettes :

$$\alpha_0 = \frac{hG(h) - eF(e)}{f(e)G(h) - F(e)g(h)}$$

2°/- Ceci fait nous dirons qu'il n'y a pas de glissement aux parois, c'est-à-dire que pour $p = R$ (rayon de la chambre) le long de la paroi latérale $\alpha = 0$ quel que soit h , c'est-à-dire le logarithme nul, donc son argument égal à 1 :

$$-\frac{R}{\alpha_0} \equiv G(h) - g(h)$$

3°/- De même au fond de la chambre avec H distance de la couche entraînée par les palettes au fond :

$$-\frac{H}{\alpha_0} \equiv F(e) - f(e)$$

éliminons G et F entre ces 3 relations

$$\alpha_0 \equiv \frac{-\frac{R}{\alpha_0} + hg(h) + \frac{eH}{\alpha_0} - ef(e)}{-\frac{Rf(e)}{\alpha_0} + \frac{Hg(h)}{\alpha_0}}$$

soit encore en développant :

$$\alpha_0 [Hg(h) - Rf(e)] \equiv -Rh + eH + \alpha_0 [h g(h) - e f(e)]$$

on voit que cette identité en e et h se scinde en deux autres où apparaissent e et h séparément :

$$\begin{cases} \alpha_0 [H g(h) - h g(h)] + R h \equiv 0 \\ \alpha_0 [R f(e) - e f(e)] + e H \equiv 0 \end{cases}$$

qui donnent deux des fonctions cherchées :

$$f(e) \equiv \frac{H e}{\alpha_0 (e - R)} \qquad g(h) \equiv \frac{R h}{\alpha_0 (h - H)}$$

en appliquant les conditions (2) et (3) on trouve les 2 autres :

$$F(e) \equiv \frac{H R}{\alpha_0 (e - R)} \qquad G(h) \equiv \frac{H R}{\alpha_0 (h - H)}$$

d'où l'intégrale particulière :

$$\alpha = \alpha_0 \left[\frac{R h + e H - e h}{R H} \right]$$

APPENDICE IV - CALCUL DE L'INTEGRALE

$$I = \int_0^R \rho^3 \left[\frac{H}{\rho - R} + \left(1 + \frac{HR}{(R - \rho)^2} \right) \ln \frac{R}{\rho} \right] d\rho$$

Décomposons la difficulté en calculant d'abord la 1ère partie de l'intégrale :

$$J = \int_0^R \frac{H \rho^3}{\rho - R} d\rho = H \int_0^R \left(\rho^2 + \rho R + R^2 + \frac{R^3}{\rho - R} \right) d\rho$$

$$J = H \left(\frac{11}{6} - \ln R \right) R^3 + HR^3 \ln E_1 \text{ où } E_1 \rightarrow 0$$

ainsi que :

$$K = \int_0^R \rho^3 \ln \frac{R}{\rho} d\rho = \left| \frac{\rho^4}{4} \times \ln \frac{R}{\rho} \right|_0^R + \int_0^R \frac{\rho^3}{4} d\rho$$

$$K = \left| \frac{\rho^4}{16} (4 \ln \frac{R}{\rho} + 1) \right|_0^R$$

Comme la fonction puissance l'emporte sur la fonction logarithmique (pour $\rho \rightarrow 0$) il reste :

$$K = \frac{R^4}{16}$$

Reste la 3ème partie plus délicate à savoir :

$$M = \int_0^R \frac{HR \rho^3}{(R - \rho)^2} \ln \frac{R}{\rho} d\rho$$

Si l'on cherche à intégrer par parties on est vite conduit à des calculs fort complexes. On a d'abord de variable en posant : $x = R - \rho$

$$M = \int_0^R \frac{HR (R-x)^3}{x^2} \ln \frac{1}{1 - \frac{x}{R}} dx$$

développons l'élément différentiel en série entière :

$$\ln \frac{1}{1 - \frac{x}{R}} = \frac{x}{R} + \frac{x^2}{R^2} + \dots + \frac{x^n}{R^n} + \dots$$

$$\frac{(R-x)^3}{x^2} \ln \frac{1}{1 - \frac{x}{R}} = \frac{(R-x)^3}{x^2} + \frac{(R-x)^3}{R^2} + \frac{x(R-x)^3}{R^3} + \dots + \frac{x^n (R-x)^3}{R^{n+2}} + \dots$$

Les 2 premiers termes sont facilement intégrables :

$$M_1 = HR \int_0^R \frac{(R-x)^3}{xR} dx = H \int_0^R \left(\frac{R^3}{x} - 3R^2 + 3Rx - x^2 \right) dx$$

$$M_1 = HR^3 \left(\frac{6R}{\varepsilon_1} - \frac{11}{6} \right) \quad (\varepsilon_1 \text{ défini précédemment})$$

$$M_2 = HR \int_0^R \frac{(R-x)^3}{R^2} dx = -\frac{H}{R} \left| \frac{(R-x)^4}{4} \right|_0^R = \frac{HR^3}{4}$$

Reste à calculer le terme général de la série :

$$M_n = HR \int_0^R \frac{x^n (R-x)^3}{R^{n+2}} dx$$

$$M_n = HR \int_0^R \left(\frac{x^n}{R^{n+1}} - \frac{3x^{n+1}}{R^n} + \frac{3x^{n+2}}{R^{n+1}} - \frac{x^{n+3}}{R^{n+2}} \right) dx$$

$$M_n = \frac{6HR^3}{(n+1)(n+2)(n+3)(n+4)}$$

Nous sommes ainsi conduits à calculer la somme de la série numérique de terme général M_n .

Pour cela considérons la série de terme général $t_n = \frac{1}{n}$.

$$t_{n+1} = t_n - \frac{1}{n(n+1)}$$

soit u_n le terme général de la série $u_n = \frac{1}{n(n+1)}$

$$t_{n+1} = t_n - u_n$$

$$t_n = t_{n-1} - u_{n-1}$$

$$-----$$

$$t_2 = t_1 - u_1$$

$$t_1 = 1$$

$$T_{n+1} = T_n + 1 - u_n$$

où les majuscules représentent les sommes des termes

$$T_{n+1} = \frac{1}{1} + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \dots + \frac{1}{n+1} = U(n+1)$$

$$V_n = U \frac{n}{n+1} + 1$$

$$U_{n+1} = U_n - 2V_n \text{ avec } V_n = \frac{1}{n(n+1)(n+2)}$$

$$U_n = U_{n-1} - 2V_{n-1}$$

$$U_2 = U_1 - 2V_1$$

$$U_1 = \frac{1}{2}$$

$$V_{n+1} = V_n + \frac{1}{2} - 2V_n$$

$$V_n = \frac{1}{4} + \frac{1}{2} U \frac{n(n+2)}{(n+1)^2}$$

$$V_{n+1} = V_n - 3W_n \text{ avec } W_n = \frac{1}{n(n+1)(n+2)(n+3)}$$

$$V_n = V_{n-1} - 3W_{n-1}$$

$$V_2 = V_1 - 3W_1$$

$$V_1 = \frac{1}{6}$$

$$V_{n+1} = V_n + \frac{1}{6} - 3W_n$$

$$W_n = \frac{1}{18} + U \frac{n(n+2)}{(n+1)^3(n+3)}$$

La série de terme général W_n a donc pour somme $\frac{1}{18}$ donc la somme de la série M_n est $\frac{HR^3}{3}$

$$M = HR^3 \left[U \frac{R}{\varepsilon_1} - \frac{11}{6} + \frac{1}{4} + \frac{1}{3} \right] = HR^3 \left[U \frac{R}{\varepsilon_1} - \frac{15}{12} \right]$$

$$I = HR^3 \left[\frac{11}{6} - U \frac{R}{\varepsilon_1} + U \frac{R}{\varepsilon_1} - \frac{15}{12} \right] + \frac{R^4}{16}$$

finalement on voit que le cas de divergence disparaît et il reste :

$$I = R^3 \left[\frac{7}{12} H + \frac{R}{16} \right]$$

Chapitre septième

oOo

- Variations de volume accompagnant la fusion passagère -

oOo

A.- ORIGINE DE LA CONTRACTION

Même si l'on ignorait son existence qui est pourtant un fait expérimental bien acquis, le modèle synthétique de la macromolécule et des micelles impose directement la notion de contraction.

Figure 17

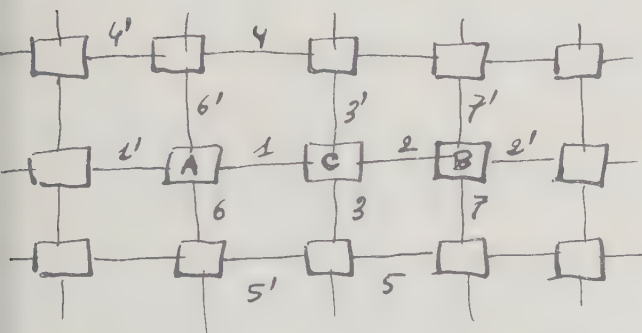


Figure 18

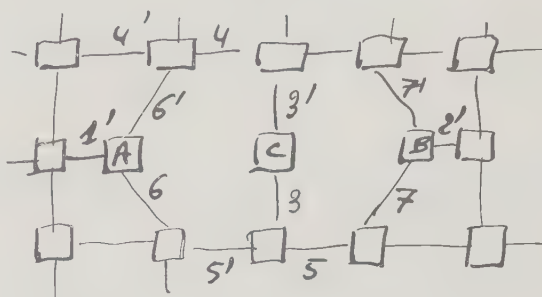


Figure 19

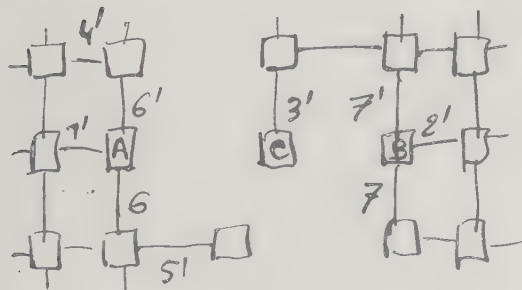
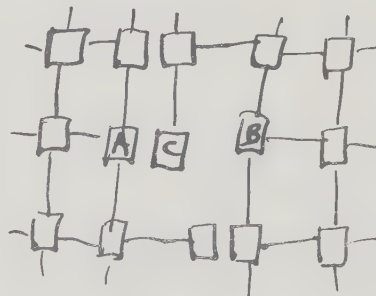


Figure 20



Considérons par exemple l'ensemble micelles-chaînes avant la fusion passagère de la figure 17 (il s'agit d'une représentation plane mais le raisonnement est le même dans l'espace). Supposons qu'au moment où commencent les phénomènes de la pseudo-fusion il y ait rupture des chaînes 1 et 2 ; exactement comme les mailles d'un filet sous tension s'écarteraient lorsqu'un malin génie en couperait les fils, les forces des chaînes 1' et 2' écartent les micelles A et B de la micelle C jusqu'à équilibrer les forces 6, 6', 7 et 7' (figure 18), en particulier cela rend compte du léger gonflement que l'on observe sur le dilatomètre Chevenard avant la contraction. A un stade ultérieur les chaînes 3, 4 et 5 seront par exemple rompues pour arriver à la configuration de la figure 19, enfin dernière phase les 2 fractions séparées se rapprochent : il y a eu contraction (figure 20) non pas parce que la Nature a horreur du vide mais par application des deux principes de la Thermodynamique.

Nous prendrons comme positif tout ce qui est reçu par le système. Nous avons deux variables de tension : la température θ et la pression P et deux variables de position: le volume V et le nombre de liaisons non rompues $G - G(\theta)$ qui a pour différentielle totale : $-g(\theta)d\theta$; ajoutons-y trois coefficients positifs :

la chaleur spécifique sous volume constant de l'unité de volume : c_v

la chaleur latente de dilatation ℓ_d de l'unité de volume

la chaleur de rupture d'une liaison : q

Le travail reçu par le système étant désigné par W

$$dW = -PdV = -P \left[\frac{\partial V}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial V}{\partial P} dP \right]$$

et Q pour la chaleur reçue :

$$dQ = [c_v + q g(\theta)] V d\theta + V \ell_d dV = [V c_v + V q g(\theta) + V \ell_d \frac{\partial V}{\partial \theta}] d\theta + V \ell_d \frac{\partial V}{\partial P} dP$$

Soit U l'énergie interne et S l'entropie, avec J l'équivalent mécanique de la calorie.

$$dU = \left[(J \ell_d V - P) \frac{\partial V}{\partial \theta} + J V (c_v + q g(\theta)) \right] d\theta + [V J \ell_d - P] \frac{\partial V}{\partial P} dP$$

$$dS = \frac{V c_v + V q g(\theta) + V \ell_d \frac{\partial V}{\partial \theta}}{T_1 + \theta} d\theta + \frac{V \ell_d \frac{\partial V}{\partial P}}{T_1 + \theta} dP$$

et exprimons qu'il s'agit de deux différentielles totales exactes

$$J \frac{\partial (\ell_d V)}{\partial P} \cdot \frac{\partial V}{\partial \theta} - \frac{\partial V}{\partial \theta} + J \frac{\partial [V(c_v + q g(\theta))]}{\partial P} = J \frac{\partial (V \ell_d)}{\partial \theta} \cdot \frac{\partial V}{\partial P}$$

$$\frac{\partial [V(c_v + q g(\theta))]}{\partial P} + \frac{\partial (V \ell_d)}{\partial P} \cdot \frac{\partial V}{\partial \theta} = \frac{\partial (V \ell_d)}{\partial \theta} \cdot \frac{\partial V}{\partial P} - \frac{V \ell_d}{T_1 + \theta} \frac{\partial V}{\partial P}$$

Une combinaison évidente conduit à :

$$(29) \quad \frac{\partial V}{\partial \theta} = \frac{J V \ell_d}{T_1 + \theta} \cdot \frac{\partial V}{\partial P}$$

Van Krevelen et Schuyer ont étudié la compressibilité des charbons (46) ; il s'en suit que les charbons ont des coefficients d'élasticité comme les autres matériaux et quoique leur compressibilité soit faible, elle existe ; dès lors

$\frac{\partial V}{\partial P}$ et par suite $\frac{\partial V}{\partial \theta}$ sont négatifs.

La rupture des chaînes conduisant à des espaces libres entre les micelles, le volume peut décroître avec l'élévation de la température. C'est bien ce que nous voulions établir.

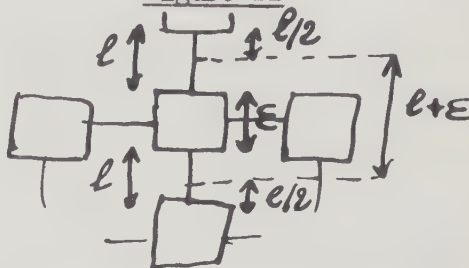
B.- DETERMINATION DIRECTE DE LA CONTRACTION TOTALE

Il est bien évident que les contractions ont lieu dans toutes les directions, mais dans le cas d'une éprouvette cylindrique, la contraction accessible à la mesure est celle qui se fait parallèlement aux génératrices.

Figure 21



Figure 22



Considérons le cylindre droit de la figure 21 de section S quelconque mais plane, de hauteur h , limité par deux plans perpendiculaires aux génératrices et de volume unité :

$$S \cdot h = 1$$

Comptons chaque maille avec comme dimension ϵ et en plus les demi-encombres des chaînes (figure 22), nous pouvons disposer sur la surface S , ν^e micelles avec :

$$\nu^e = \frac{S}{(\epsilon + l)^2}$$

et selon la hauteur q couches avec

$$q = \frac{h}{\epsilon + l}$$

or l représente la contraction pour deux couches de micelles qui se rapprochent après disparition des chaînes ; la contraction totale sera donc de $l \cdot \frac{h}{\epsilon + l}$ (en négligeant 1 devant $\frac{h}{\epsilon + l}$ qui est très grand).

La contraction relative que l'on mesure dans les dilatomètres classiques sera donc :

$$\mathcal{C} = \frac{l h}{\epsilon + l} \cdot \frac{1}{h}$$

(30)

$$\boxed{\mathcal{C} = \frac{l}{\epsilon + l}}$$

c'est-à-dire un nombre indépendant de la forme du cylindre.

Nous arrivons au résultat suivant :

Treizième énoncé :

La contraction totale pure (nous définirons plus loin ce qualificatif) est le rapport de la longueur moyenne des chaînes à la somme de cette longueur et de l'arête des micelles.

Puisque $\mathcal{C}$ est indépendant de la forme du cylindre droit nous prendrons pour celui-ci le cylindre très particulier qu'est le cube.

En prenant le cube de volume unité qui est formé de N micelles, chaque couche contient $N^{2/3}$ micelles et nous avons $N^{1/3}$ couches.

A une température θ il y a (formule 10 - page 86)

$$N(\theta) = N \frac{e^{p\theta} - 1}{e^{p\theta_2} - 1} \text{ micelles libres}$$

Tout le problème revient à chercher à cet instant combien de couches complètes sont libérées. C'est une pure question de probabilités. On peut remarquer tout de suite en inversant le problème, c'est-à-dire en cherchant combien il faut libérer de micelles pour avoir une couche complète libre, qu'il y a deux cas extrêmes :

- ou bien toutes les micelles libérées vont être sur la même couche, c'est-à-dire qu'il suffira de libérer $N^{2/3}$ micelles
- ou bien toutes les micelles libérées vont être sur toutes les couches jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une micelle non libérée dans chaque couche ; il faudra donc $N^{1/3}(N^{2/3} - 1)$ micelles libérées et dès la suivante, on aura une couche complètement libérée donc il faudra en tout :

$$N^{1/3} [N^{2/3} - 1] + 1$$

Dans le 1er cas le début de la contraction visible s'effectuera donc à la température θ_2 tel que :

$$N \frac{e^{p\theta_2} - 1}{e^{p\theta_2} - 1} = N^{2/3}$$

c'est-à-dire

$$(31) \quad \theta_2 = \frac{1}{p} \ln \left[\frac{e^{p\theta_2} - 1}{N^{1/3}} + 1 \right] \sim \frac{\theta_2}{N^{1/3}}$$

et la contraction se terminera à θ_2

On voit que pour avoir la contraction θ_2 il faudra la température :

$$\theta_2 = \frac{1}{p} \ln \left[\frac{e^{p\theta_2} - 1}{N^{1/3}} + 1 \right] \sim \theta_2 \frac{\theta_2}{N^{1/3}}$$

c'est-à-dire donne la courbe de contraction (1) (figure 23)

C. - EQUATION ET PROPRIETES DE LA COURBE DE CONTRACTION

D'après ce que nous avons dit au paragraphe précédent, l'accroissement de la contraction à une température θ donnée, pour l'accroissement de température $\Delta\theta$, est proportionnel d'une part au nombre de chaînes rompues dans cet intervalle pour l'unité de volume

$$G(\theta + \Delta\theta) - G(\theta) = \Delta\theta g[\theta + \varepsilon, \Delta\theta]$$

d'autre part à l'intensité de la résultante des forces existant encore, soit en faisant intervenir un coefficient k (qui exprime à la fois que la contraction est statistiquement isotropique et que l'intensité de la résultante est proportionnelle au nombre de liaisons)

$$k [G - G(\theta) - g(\theta)\Delta\theta]$$

$$\Delta G(\theta) = k [G - G(\theta) - g(\theta)\Delta\theta] g(\theta + \varepsilon, \Delta\theta) \Delta\theta$$

La contraction de l'unité de volume sommée à la température θ sera donnée par l'intégrale définie (formules 10 page 86)

$$G(\theta) = k \int_0^\theta g(\theta) [G - G(\theta)] d\theta = \frac{k p G^2}{(e^{p\theta_2} - 1)^2} \int_0^\theta [e^{p(\theta+\theta_2)} - e^{2p\theta}] d\theta$$

$$G(\theta) = \frac{k G^2}{(e^{p\theta_2} - 1)^2} \left[\frac{e^{p(\theta+\theta_2)}}{p} - \frac{e^{2p\theta}}{2p} - e^{\frac{p\theta_2}{2}} + \frac{1}{2} \right]$$

En particulier la contraction totale sera :

$$G(\theta_2) = \frac{k G^2}{2(e^{p\theta_2} - 1)^2} [e^{2p\theta_2} - 2e^{p\theta_2} + 1]$$

où l'on reconnaît au crochet la valeur du dénominateur

(32)

$$\boxed{G = \frac{k}{2} G^2}$$

quatorzième énoncé

La contraction totale pure est aussi proportionnelle au carré du nombre de chaînes dans l'unité de volume.

En comparant à la formule 30 (page 132)

(33)

$$\frac{k G^2}{2} = \frac{l}{\varepsilon + l}$$

et l'équation de la contraction est :

$$(34) \quad \mathcal{G}(\theta) = \frac{2\ell}{(\varepsilon + \ell)(e^{p\theta_2} - 1)^2} \left[e^{p(\theta + \theta_2)} - \frac{2p\theta}{2} - e^{p\theta_2} + \frac{1}{2} \right]$$

qui a pour dérivée :

$$\mathcal{G}'(\theta) = \frac{2p\ell}{(\varepsilon + \ell)(e^{p\theta_2} - 1)^2} \left[e^{p(\theta + \theta_2)} - e^{p\theta_2} \right]$$

où l'on note que :

$$\mathcal{G}'(0) = \frac{2p\ell}{(\varepsilon + \ell)(e^{p\theta_2} - 1)} \neq 0 \quad \mathcal{G}'(\theta_2) = 0$$

Quinzième énoncé

La courbe de contraction se termine en un point à tangente horizontale, mais n'est pas tangente en toute rigueur à l'axe des abscisses.

N.B. Pratiquement $\mathcal{G}'(0) \sim \frac{2\ell}{(\varepsilon + \ell)\theta_2} \neq 0$

Passons à la dérivée seconde

$$\mathcal{G}''(\theta) = \frac{2\ell p^2}{(\varepsilon + \ell)(e^{p\theta_2} - 1)^2} \left[e^{p(\theta + \theta_2)} - 2e^{p\theta_2} \right]$$

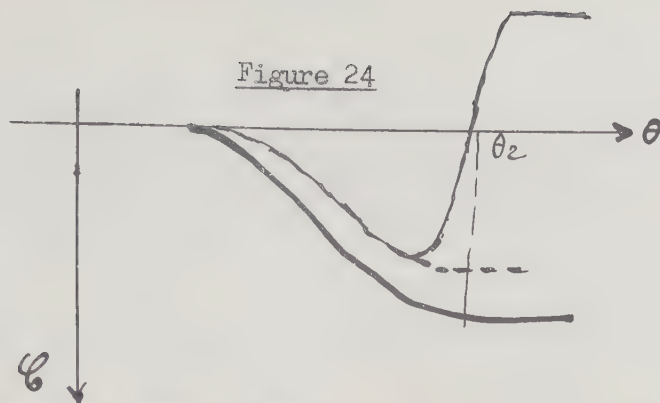
Seizième énoncé

La courbe de contraction admet au point d'inflexion à la température :

$$\theta_{\text{inf}} = \theta_2 - \frac{L^2}{P}$$

$$\mathcal{G}(\theta_{\text{inf}}) = \frac{\ell}{2(\varepsilon + \ell)} \frac{p\theta_2 - 1}{p\theta_2}$$

Le problème auquel nous nous attachons maintenant est de mesurer exactement la contraction pure.



Comme le montre la figure 24, si pour un flambant sec on obtient au dilatomètre la courbe de contraction totale, la fin de cette courbe est masquée dès qu'il y a gonflement. Nous appellerons "contraction pure" la courbe complète (en trait interrompu).

Sur l'équation (34) effectuons le changement de variable défini par la translation :

$$\tau = \theta - \theta_2$$

pour obtenir :

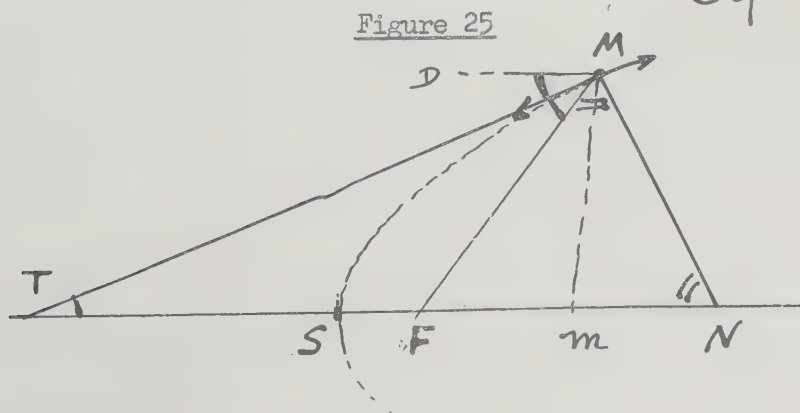
$$C(\tau) = \frac{2\ell}{(\ell + \varepsilon)(e^{p\theta_2} - 1)^2} \left[e^{p(\tau + 2\theta_2)} - \frac{e}{2} - e^{p\theta_2} + \frac{1}{2} \right]$$

afin de pouvoir développer au voisinage de θ_2

$$(35) \quad C(\tau) = \frac{2\ell}{(\ell + \varepsilon)(e^{p\theta_2} - 1)^2} \left[e^{2p\theta_2} \left(\frac{1}{2} - \frac{p^2 \tau^2}{2} \right) - e^{p\theta_2} + \frac{1}{2} \right]$$

Dix septième énoncé

La courbe de contraction pure se termine comme une parabole dont le sommet a pour abscisse θ_2 et dont le paramètre est $\frac{(\ell + \varepsilon)(e^{p\theta_2} - 1)^2}{2\ell p^2 e^{2p\theta_2}}$



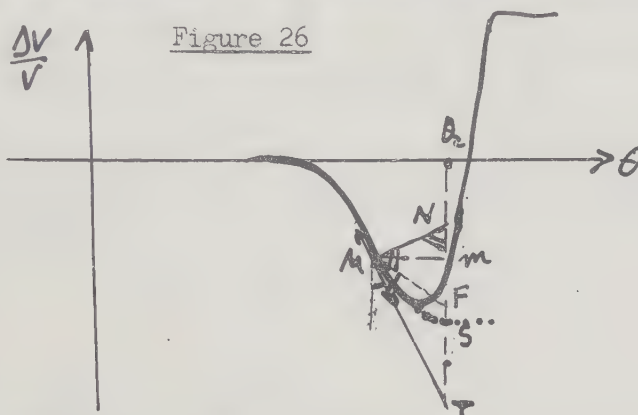
Rappelons que dans la parabole de foyer F et de sommet S, M le point courant et MT, MN respectivement tangente et normale, m sa projection sur l'axe, la tangente MT est la bissectrice de l'angle formé par le rayon vecteur MF et la parallèle MD à l'axe, d'où les égalités d'angles indiquées sur la figure et :

$$TF = FM = FN$$

D'autre part on sait que dans une parabole la sous-normale mN est égale au paramètre, en particulier :

$$mN = 2 SF$$

il s'en déduit que le sommet S est le milieu de la sous-tangente Tm.



Il s'en déduit que partant d'un point M quelconque de la courbe de contraction on peut construire le point S (θ_2 étant connu) où se termine la courbe de contraction pure, et de plus on peut construire N et vérifier que :

$$(36) \quad mN = \frac{(l+\varepsilon)(e^{p\theta_2} - 1)^2}{2lp^2 e^{2p\theta_2}}$$

Pour terminer revenons sur la relation (33) :

$$\frac{RG^2}{2} = \frac{l}{l+\varepsilon}$$

et d'autre part en exprimant l'unité de volume :

$$N(l+\varepsilon)^3 = 1$$

en éliminant ε :

$$(37) \quad \frac{RG^2}{2} = lN^{1/3}$$

qui a l'intérêt de relier les nombres de chaînes et de micelles en fonction de la longueur moyenne des chaînes.

D.- NOTION DE BULLE EQUIVALENTE

On se doute bien que le gonflement va être relié au grossissement de bulles de matières volatiles au sein d'une masse plastique. Le problème est beaucoup moins ardu qu'il pourrait le paraître de prime abord grâce au simple raisonnement que nous allons exposer.

Dès qu'une bulle peut se former, elle va gonfler du fait de la pression dégagée par les matières volatiles, mais il s'agit à chaque instant d'un équilibre entre cette pression interne et les pressions externes. En effet, la bulle, pour grossir, doit lutter contre deux pressions :

- la pression extérieure au charbon, et qui se répartit dans toute l'éprouvette soit P qui est indépendante du nombre de bulles
- la pression de plasticité P_j , mais celle-ci provenant des bulles, pour une bulle donnée repérée j il faut tenir compte des contre-pressions de plasticité des autres bulles. Autrement dit, en reprenant le cas particulier de la formule (19) page 106

$$P_j = \sum_{i=1}^{i=m} \frac{4\pi\varphi}{\varepsilon^4} r_i^3$$

où m est le nombre de bulles.

Le travail de l'ensemble des bulles contre cette pression de plasticité sera :

$$\Delta W_P = \sum_{j=1}^{j=m} P_j 4\pi r_j^2 \Delta r_j$$

$$\Delta W_P = \sum_{j=1}^{j=m} \sum_{i=1}^{i=m} \frac{16\pi^2\varphi}{\varepsilon^4} r_i^3 r_j^2 \Delta r_j$$

Quant au travail contre la pression extérieure P il s'écrit très facilement pour l'ensemble des m bulles.

$$\Delta W_P = \sum_{j=1}^{j=m} P \cdot 4\pi r_j^2 \Delta r_j$$

Nous appellerons "bulle équivalente" une bulle unique telle que son volume soit égal à la somme des volumes des bulles réelles, si R est son rayon.

$$\frac{4}{3} \pi R^3 = \sum_{i=1}^{i=m} \frac{4}{3} \pi r_i^3$$

mais également :

$$\frac{4}{3} \pi R^3 = \sum_{j=1}^{j=m} \frac{4}{3} \pi r_j^3$$

dont on déduit une égalité des différentielles :

$$R^2 \Delta R = \sum_{j=1}^{j=m} r_j^2 \Delta r_j$$

En se servant de ces égalités définissant notre bulle équivalente, les travaux élémentaires contre les pressions deviennent :

$$\Delta W_p = \frac{16 \pi^2 \varphi}{\varepsilon^4} R^5 \Delta R$$

$$\Delta W_l = 4 \pi R^2 \Delta R$$

Nous n'avons alors plus à nous soucier du nombre de bulles, de leur répartition, de leurs diverses grosseurs, etc... ; il n'y a plus qu'à coincer une bulle unique.

Dix-huitième énoncé

Pour l'étude du gonflement l'ensemble des bulles dans la masse de charbon en pseudo-fusion peut être remplacé par une bulle unique ayant pour volume la somme des volumes des diverses bulles.

Un intérêt à signaler pour cette bulle équivalente est de lever une difficulté de raisonnement sur laquelle nous avons passé un peu cavalièrement. En effet, reprenons la démonstration de la formule de la plasticité sphérique (page 105) ; nous avons alors d'une part supposé ν grand, c'est-à-dire un grand nombre de couches entourant la sphère, et d'autre part négligé 2 c'est-à-dire l'épaisseur de toutes ces couches devant 2 . Si ce dernier nombre était très petit il y avait risque de contradiction entre ν grand et 2 négligeable, mais maintenant en prenant R assez élevé, nous évitons ce risque.

E.- CONDITIONS DE GONFLEMENT

Le gonflement repose essentiellement sur l'expansion de cette bulle équivalente. Mais pour que les matières volatiles la forment, il est nécessaire que le milieu ne soit pas d'un état entièrement solide (comme pour les flambants secs) mais doué d'une certaine plasticité. Nous prendrons de ce fait comme température de début de gonflement la valeur de la formule (27) (page 121). Il est évident que rien ne prouve que le moment où la plasticité est suffisante pour permettre la formation d'une bulle et la mesure 20°d'arc/minute coïncident obligatoirement ; mais dans cette région où la plasticité varie très rapidement nous ne serons pas tellement éloignés de l'exactitude (de toute façon la formule montre que nous sommes vrais à une constante multiplicative φ^{1+1} près).

Quant au volume de matières volatiles on peut le déduire de la courbe thermopondérale. Pour le moment nous désignerons par $V(\theta)$ le volume (pris dans les conditions normales) des matières volatiles assimilées au gaz parfait enfermées dans la bulle de rayon R , soit $1/273$ le coefficient de dilatation des gaz et P_0 la pression normale, à la température θ_2 la pression des matières volatiles à l'intérieur de la bulle sera :

$$\frac{3 V(\theta_2)}{4 \pi R^3} \cdot \frac{T_1 + \theta_2}{273} \cdot P_0$$

or cette pression est équilibrée par la pression extérieure :

$$P + \frac{4 \pi \varphi R^3}{\varepsilon^4}$$

Egalons les deux expressions, nous avons une équation bicubique en R il nous suffit du cube positif :

$$(38) \quad R^3 = \frac{-P\varepsilon^4 + \varepsilon^2 \sqrt{P^2\varepsilon^4 + 0,0440(T_1 + \theta_2)\varphi V(\theta)P_0}}{8\pi\varphi}$$

ce qui impose un accroissement de volume

$$\Delta V = \frac{4}{3} \pi R^3$$

de l'éprouvette de volume unité, dans tout dilatomètre l'accroissement de volume ne peut se manifester que sur la hauteur :

$$\frac{\Delta h}{R} = \frac{\Delta V}{V}$$

Remarquons que R a été calculé pour le volume unité, introduisons v unité de longueur ($v = 1$ mais gardons le par souci d'homogénéité)

$$\frac{\Delta h}{R} = \frac{4\pi}{3} \frac{R^3}{v^3}$$

et l'accroissement relatif est :

$$(39) \quad \frac{\Delta h}{h} = \frac{-P\varepsilon^4 + \varepsilon^2 \sqrt{P^2\varepsilon^4 + 0,0440(T_1 + \theta_2)\varphi V(\theta)P_0}}{6\varphi v^3}$$

Mais pour que cet accroissement se manifeste de façon apparente il faut qu'il soit supérieur à la contraction dans le même intervalle (θ_d, θ_2) bornes comprises.

Par la formule (34) page 136 :

$$\mathcal{G}(\theta_d) = \frac{2l}{\varepsilon + l} \cdot \frac{1}{(e^{p\theta_d} - 1)^2} \left[e^{p(\theta_d + \theta_2)} - \frac{e^{p\theta_d}}{e} - e^{p\theta_2} + \frac{1}{2} \right]$$

Par la formule (30) page 132 :

$$\mathcal{G}(\theta_2) = \frac{l}{\varepsilon + l}$$

Par la différence :

$$\mathcal{G}(\theta_2) - \mathcal{G}(\theta_d) = \frac{l}{\varepsilon + l} \left[\frac{e^{p\theta_2} - e^{p\theta_d}}{e^{p\theta_2} - 1} \right]^2$$

Soit en remplaçant les exponentielles par leurs développements limités :

$$\mathcal{G}(\theta_2) - \mathcal{G}(\theta_d) = \frac{l}{l + \varepsilon} \left(\frac{\theta_2 - \theta_d}{\theta_2} \right)^2$$

La formule (27) page 121 peut s'écrire :

$$(40) \quad \theta_d = \left[\frac{\Phi}{\varepsilon^2 \frac{B}{D} (1 - \frac{B}{D})^{\lambda}} \right]^{\frac{1}{\lambda+1}} \theta_2$$

dès lors :

$$(41) \quad \mathcal{G}(\theta_2) - \mathcal{G}(\theta_d) = \frac{l}{l + \varepsilon} \left\{ \left[\frac{\Phi}{\varepsilon^2 \frac{B}{D} (1 - \frac{B}{D})^{\lambda}} \right]^{\frac{1}{\lambda+1}} - 1 \right\}^2$$

Ecrivons l'inégalité exprimant que cette quantité doit être inférieure algébriquement à l'accroissement (39)

$$-6\varphi \frac{v^3 l}{\varepsilon + l} \left\{ \left[\frac{\Phi}{\varepsilon^2 \frac{B}{D} (1 - \frac{B}{D})^{\lambda}} \right]^{\frac{1}{\lambda+1}} - 1 \right\}^2 \leq -P\varepsilon^4 \sqrt{\varepsilon^2 P \varepsilon^4 + 0,444(T_1 + \theta_2) \dots} \dots \varphi v(\theta) P_0$$

il en est de même pour leurs carrés, c'est-à-dire :

$$36\varphi \frac{v^6 l^2}{(\varepsilon + l)^2} \left\{ \left\{ \right\}^4 - 12 \frac{v^3 P \varepsilon^4 l}{\varepsilon + l} \left\{ \right\} \right\}^2 \leq 0,444(T_1 + \theta_2) v(\theta) \varepsilon^4 P_0$$

En rappelant la définition de φ (page 104), on voit que celui-ci a les dimensions du rapport travail/surface donc MT^{-2} , les accolades sont sans dimension d'après l'égalité (41), on trouve bien pour les 3 termes les dimensions :

$$MT^{-2} \cdot L^6 ; \quad ML^{-1}T^{-2} \cdot L^7 ; \quad L^7 ML^{-1}T^{-2}$$

L'inégalité est à fortiori vérifiée par :

$$(42) \quad \varphi \leq \frac{p \varepsilon^4 (\varepsilon + \ell)}{3 \ell} \left\{ \left[\frac{\varphi}{\left(1 - \frac{B}{D}\right)^\lambda \frac{B}{D} \varepsilon^2} \right]^{\frac{1}{\lambda+1}} - 1 \right\}^{-2}$$

il est encore commode d'effectuer des développements puisque nous sommes en $\theta \leq \theta_c$ formule (25) page 117 :

$$u(\theta) = \left[1 - \frac{p^2}{8} \frac{\theta^3}{\theta_m} - \frac{B}{p\theta + D} \right] e^{-\frac{p\theta}{2}} \sim 1 - \frac{B}{D} + \frac{p\theta}{2} \left(\frac{B}{D} - 1 + \frac{2B}{D^2} \right)$$

formule (16) page 98 :

$$v(\theta) = 1 - e^{-\frac{p\theta}{2}} + \frac{p^2}{8} e^{-\frac{p\theta}{2}} (\theta\theta_m - 2\theta^2 + \frac{\theta^3}{\theta_m}) \sim \frac{p\theta}{2} \left(1 + \frac{p\theta_m}{4} \right)$$

on en déduit :

$$1 - u(\theta) \sim \frac{B}{D} + \frac{p\theta}{2} \left(1 - \frac{B}{D} - \frac{2B}{D^2} \right)$$

$$1 - u(\theta) - v(\theta) \sim \frac{B}{D} - \frac{p\theta}{2} \left(\frac{B}{D} + \frac{2B}{D^2} + \frac{p\theta_m}{4} \right)$$

$$u^{-\lambda}(\theta) \sim \left(1 - \frac{B}{D} \right)^{-\lambda} - \lambda \left(1 - \frac{B}{D} \right)^{-(\lambda+1)} \left(\frac{B}{D} - 1 + \frac{2B}{D^2} \right) \frac{p\theta}{2}$$

Si nous nous reportons maintenant au cas particulier de la formule (22) page 114, on voit qu'il faut expliciter φ (en $\theta = \theta_c$ $N(\theta_c) = N$) (bulle = plasticité sphérique)

$$\varphi = \varphi_0 (1 - u - v) (1 - u) u^{-\lambda}$$

Mais auparavant reportons-nous à la page 119 ; nous y avons vu que le signe de

$$1 - \frac{B}{D}$$

conditionnait le signe de l'ordonnée à l'origine, et que celui de

$$\frac{B}{2D} + \frac{B}{D^2} - \frac{1}{2}$$

conditionnait le signe de la tangente à l'intersection de l'axe des ordonnées ; nous sommes ainsi amenés à considérer les deux "constantes plastiques",

$$\mathcal{B} = \frac{B}{D}$$

(43)

$$\mathcal{D} = \frac{B}{D} + \frac{2B}{D^2} \quad (= \mathcal{B} + \frac{2\mathcal{B}}{D})$$

en remarquant que sur la figure 15 de la page 119

- l'arc (AB) correspond à $\mathcal{B} > 1$ (à fortiori $\mathcal{D} > 1$)
- l'arc (CD) correspond à $0 < \mathcal{B} < 1$ $\mathcal{D} > 1$
- l'arc (EF) correspond à $0 < \mathcal{B} < 1$ $0 < \mathcal{D} < 1$

En utilisant ces deux constantes plastiques du charbon et en négligeant les termes du second ordre, le calcul mène à :

$$(44) \quad \frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{\mathcal{B}}{(1-\mathcal{B})^\lambda} \left[\mathcal{B} + \frac{p\theta}{2} \psi_{\theta_m}(\mathcal{B}, \omega) \right]$$

avec en prenant $\lambda = 2,5$

$$(44bis) \quad \psi_{\theta_m}(\mathcal{B}, \omega) = \frac{1 - \frac{p\theta_m}{4} + \mathcal{B} \left(\frac{p\theta_m}{4} + 1,5 \right) - 2\omega - 0,5\omega\mathcal{B}}{1 - \mathcal{B}}$$

vu qu'il y a des puissances non entières dans le cas de l'arc (AB) il y a impossibilité de gonflement.

La condition (41) devient alors :

$$(45) \quad \frac{P \varepsilon^4 (\varepsilon + \ell)}{3 \ell \varphi_0} > \left[\frac{P^{\frac{1}{\lambda+1}} - \varepsilon^2 (1-\mathcal{B})^{\frac{\lambda}{\lambda+1}} \mathcal{B}^{\frac{1}{\lambda+1}}}{\varepsilon^2 (1-\mathcal{B})^{\frac{\lambda}{\lambda+1}} \mathcal{B}^{\frac{1}{\lambda+1}}} \right]^2 \frac{\mathcal{B}}{(1-\mathcal{B})^\lambda} \left[\mathcal{B} + \frac{\psi_{\theta_m} p \theta}{2} \right]$$

On démontre (Appendice V page 156) que cette inégalité peut être remplacée par :

$$(45bis) \quad \frac{1,88 P \varepsilon^4 (\varepsilon + \ell)}{\ell \varphi_0 \left[2 \left(\frac{P}{\varepsilon^2} \right)^{\frac{1}{\lambda+1}} - 1 \right]} > \frac{\mathcal{B} + \psi_{\theta_m} \cdot \frac{p \theta_2}{2}}{(1-\mathcal{B})^4}$$

On démontre ensuite (Appendice VI, page 159) que le numérateur de 2ème membre écrit :

$$Z = \mathcal{B} + \psi_{\theta_m} \cdot \frac{p \theta_2}{2}$$

représente un réseau de paraboloïdes hyperboliques dits "quadriques de plasticité", et que les constantes plastiques $\mathcal{B}$ et ω peuvent être remplacées par deux autres paramètres σ et s dits "paramètres vrais de plasticité" définis par :

$$(46) \quad \begin{aligned} \mathcal{B} &= 1 + \varepsilon s \\ \omega &= 1 - \frac{1}{55 \sigma p \theta_2} \end{aligned}$$

et alors on obtient la représentation paramétrique des paraboloïdes hyperboliques en ajoutant la 3ème équation :

$$(46bis) \quad Z = 1 - \frac{p \theta_2}{2} \left(1 + \frac{p \theta_m}{4} \right) + \frac{10\sigma - 105 - 1}{20\sigma s}$$

Posons en négligeant ε^2 devant Φ (montré plus loin)

$$(47) \quad \Phi = \frac{1,88 \times 16}{\varphi_0 [4 P^{\frac{1}{\lambda+1}}]}$$

qui est une constante essentiellement positive valable pour tous les charbons et quelles que soient les conditions de la fusion passagère :

la condition (45bis) devient :

$$(48) \quad \Phi \cdot \varepsilon^{\frac{4+\frac{4}{\lambda+1}}{\varepsilon+l}} > \frac{10\sigma - 10S - 1}{20\sigma S^5} + \frac{1 - \frac{p\theta_2}{\varepsilon} \left(1 + \frac{p\theta_2}{4}\right)}{S^4}$$

qui est la condition fondamentale du gonflement apparent du charbon où les "paramètres intrinsèques" de la plasticité (nous justifierons plus tard ce qualificatif) sont liés aux valeurs B et D par

$$(48bis) \quad \begin{cases} S = \frac{B-1}{\varepsilon} = \frac{B-D}{\varepsilon D} \\ \sigma = \frac{\varepsilon}{5p\theta_2(1-D)(B-1)} = \frac{\varepsilon D^3}{5p\theta_2(D^2 - BD - \varepsilon B)(B-D)} \end{cases}$$

en se reportant à la figure 15 (page 119) :

- l'arc (AB) correspond à $S > 0$ $\sigma < 0$
- l'arc (CD) correspond à $S < 0$ $\sigma > 0$
- l'arc (EF) correspond à $S < 0$ $\sigma < 0$

Dix-neuvième énoncé

La condition de gonflement d'un charbon est indépendante de sa teneur en matières volatiles ; seuls jouent un rôle favorable à l'existence d'un gonflement :

- a)- une augmentation algébrique des paramètres intrinsèques de plasticité
- b)- un accroissement de l'intervalle des températures de rupture des chaînes
- c)- une augmentation de la température de la vitesse maximum du départ des matières volatiles (rapportée à la température de la 1ère rupture de chaîne)
- d)- des micelles plus grosses et des chaînes plus courtes
- e)- une augmentation de la pression appliquée.

Nous avons vu qu'il y a impossibilité de gonflement dans le cas de l'arc (AB) :

Vingtième énoncé

Les flambants secs sont caractérisés par les valeurs des paramètres intrinsèques de plasticité

$$S > 0 \quad \sigma < 0$$

F.- LE CONOIDE CUBIQUE DE LA FUSION PASSAGERE

Nous appellerons "gonflement pur" g le gonflement tel qu'il apparaîtrait s'il n'était pas compensé à son commencement par la contraction ; ce gonflement pur est donné par la formule (39) page 141 :

$$g = \frac{-P\varepsilon^4 + \varepsilon^4 \sqrt{P^2\varepsilon^4 + 0,0440(T_1 + \theta)\varphi V(\theta)}}{6\varphi}$$

où $V(\theta)$ représente le volume, ramené dans les conditions normales, des matières volatiles enfermées depuis θ_d et où le coefficient de plasticité est fonction de la température puisqu'il dépend de $u(\theta)$ et $v(\theta)$.

De ce fait cette formule donne en toute rigueur la forme de la courbe de gonflement en $g(\theta)$.

Le 2ème terme qui apparaît dans le radical est un terme correctif comme nous l'avons vu au moment d'écrire l'inégalité (42) page 143.

Développons donc au 3ème ordre près la valeur de $g(\theta)$ écrite sous la forme :

$$g(\theta) = -\frac{P\varepsilon^4}{6\varphi} + \frac{P\varepsilon^4}{6\varphi} \left[1 + \frac{0,0440(T_1 + \theta)\varphi V(\theta)}{P^2\varepsilon^4} \right]^{1/2}$$

en :

$$g(\theta) = 0,0037 \frac{(T_1 + \theta)V(\theta)}{P} - 4.10^{-5} \frac{(T_1 + \theta)^2 V^2(\theta)\varphi}{P^3\varepsilon^4}$$

Posons :

$$(50) \quad h(\theta) = \frac{(T_1 + \theta)V(\theta)}{273}$$

qui n'est autre que le volume qui serait occupé par les matières volatiles si la pression restait égale à l'unité pour avoir l'expression du gonflement en fonction de la température :

$$g(\theta) = \frac{1,01}{P} h(\theta) - \frac{2,98}{P^3\varepsilon^4} h^2(\theta)\varphi$$

soit à 1 % près : (51)

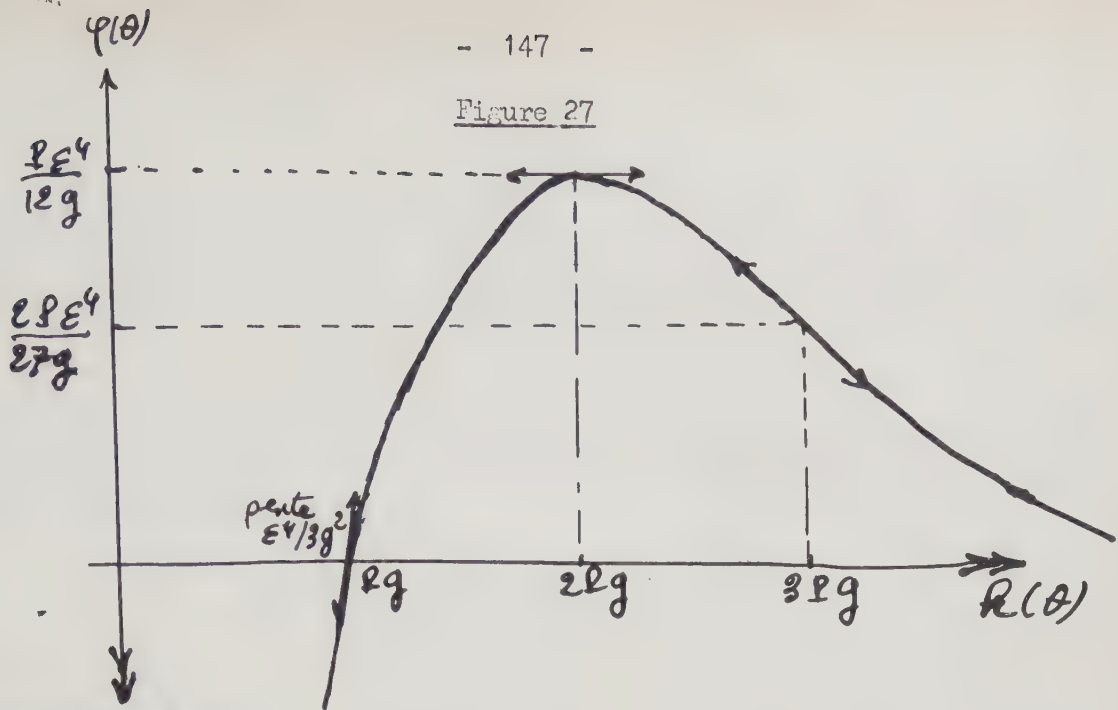
$$g = \frac{h}{P} - 3 \frac{h^2\varphi}{P^3\varepsilon^4}$$

ce qui peut encore s'écrire :

$$(52) \quad \varphi = \frac{P^2\varepsilon^4}{3} \frac{h - Pg}{h^2}$$

Pour g donné, il y a donc une relation entre la plasticité et le volume de matières volatiles ; la figure 27 donne la représentation graphique de cette cubique dans la zone intéressante de ce problème où h et φ sont essentiellement positifs.

Figure 27



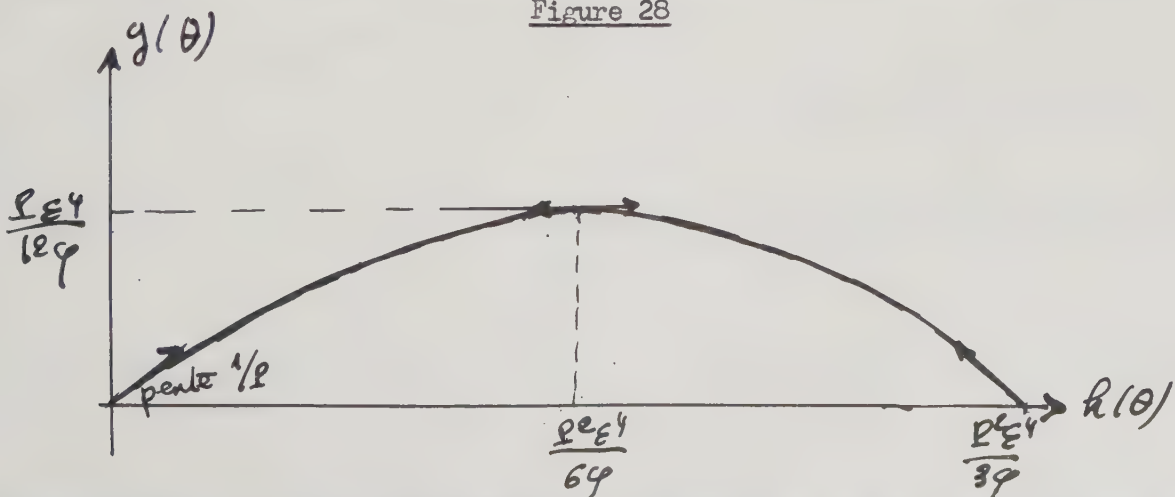
Vingt et unième énoncé

Un gonflement g donné peut être obtenu à une plasticité φ donnée par 2 volumes différents de matières volatiles qui varient en sens inverses pour un accroissement de plasticité.

Ceci explique un des paradoxes de la fusion passagère à savoir que des charbons de teneurs très différentes en matières volatiles peuvent avoir sensiblement le même gonflement.

La relation (51) peut se représenter par l'arc de parabole pour $\varphi(\theta)$ donné :

Figure 28



Autre forme du vingt-et-unième énoncé : A plasticité donnée, le gonflement varie paraboliquement en fonction du volume de matières volatiles ; mais pour un volume donné de matières volatiles il décroît linéairement quand croît la plasticité.

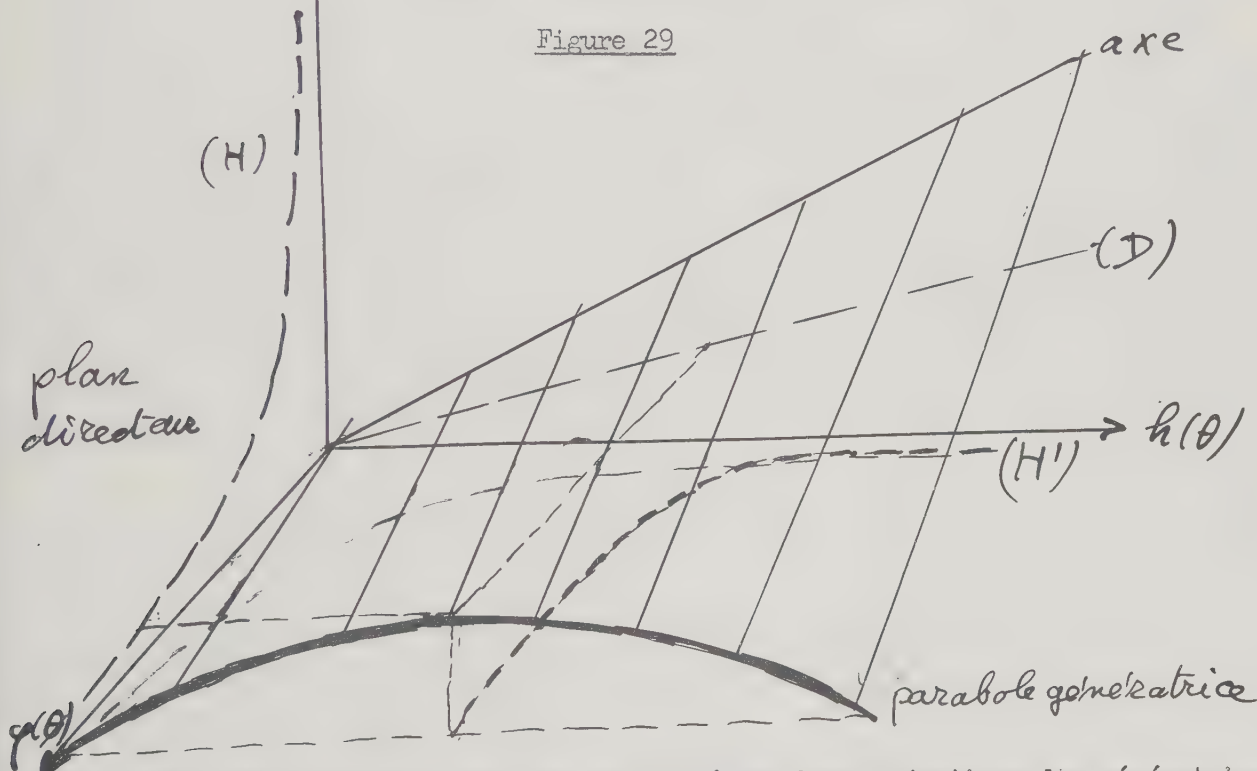
De façon plus générale l'équation (51) représente une surface formée par la parabole comme ligne génératrice en fonction du paramètre $\varphi(\theta)$ et où l'axe des φ est la directrice. La forme même de cette équation nous indique qu'il s'agit du cône cubique de la figure 29 ayant comme plan directeur $h=0$ et comme axe :

$$\begin{cases} \varphi = 0 \\ h - l g = 0 \end{cases}$$

Par la méthode classique de recherche des droites sur une surface gauche, on trouvera que les génératrices s'expriment en fonction du paramètre g comme étant l'intersection des deux plans :

$$\begin{cases} h = g \\ 3g^2\varphi = -l^2\varepsilon^4 g + g l^2\varepsilon^4 \end{cases}$$

Figure 29



N.B. 1 : Tout Taupin retrouvera avec facilité que les projections des génératrices sur le plan directeur ont pour enveloppe l'hyperbole équilatère (H)

$$g\varphi = \frac{l\varepsilon^4}{12}$$

et que le point caractéristique de chaque projection correspond au maximum de la courbe de la figure 27.

N.B. 2 : Le lieu du sommet de la parabole génératrice se projette selon 2 hyperboles équilatères et une droite sur les plans de coordonnées :

$$(H) \quad g\varphi = \frac{l\varepsilon^4}{12}$$

$$(H') \quad h\varphi = \frac{l^2\varepsilon^4}{6}$$

$$(D) \quad g = \frac{h}{l}$$

N.B. 3 : Suivant les diverses grosseurs des micelles on a un faisceau linéaire (en ε^4) de conoïdes cubiques. Tous les conoïdes du faisceau ont évidemment en commun l'axe, le plan directeur et sa directrice, c'est-à-dire une courbe du 6ème ordre qui se décompose en (par les coordonnées homogènes) : $z^2(g - \frac{h}{p})p^3\varepsilon^4 - 3h^2\varepsilon^4 = 0$

- la directrice comptée 2 fois
- la droite de l'infini du plan directeur comptée 2 fois
- l'axe
- la droite de l'infini du plan

Dans un charbon donné subissant une loi de chauffe donnée φ et h varient en fonction de la température θ , autrement dit nous avons, dans le plan (φ, h) une courbe en coordonnées paramétriques (θ) . Considérons le cylindre droit de directrice cette courbe et de génératrices parallèles à l'axe des g ; ce cylindre a une certaine courbe d'intersection (Γ) avec le conoïde. Soit M le point courant de cette courbe d'intersection, la tangente en ce point est l'intersection du plan tangent au cylindre-lequel plan est parallèle à la direction g - et du plan tangent au conoïde - lequel plan contient la génératrice en M du conoïde et la tangente à la parabole génératrice passant en M. La projection orthogonale (γ) de (Γ) sur le plan (g, h) représente la courbe de gonflement en fonction du volume de matières volatiles dégagées au fur et à mesure que la température s'élève. La tangente au point courant de (γ) est la projection orthogonale de la tangente en M. Pour que le gonflement passe par un maximum, cette tangente doit être parallèle à l'axe h , ce qui impose comme condition nécessaire que la tangente en M doit être dans un plan parallèle à cette direction, ce qui n'est possible que si M est un sommet des paraboles génératrices ; or leur lieu dans (φ, h) est l'hyperbole équilatère :

$$h\varphi = \frac{p^2\varepsilon^4}{6}$$

Il y aura donc gonflement maximum lorsque la courbe paramétrique coupera cette hyperbole.

On peut alors calculer le gonflement en remplaçant φ par h dans (51) page 146, soit :

$$(D) \quad g(\theta) = \frac{h(\theta)}{2p}$$

Lorsque nous sommes au gonflement maximum, en dérivant (51) :

$$\frac{h'}{p} - \frac{3h^2\varphi'}{p^3\varepsilon^4} - \frac{6h\varphi h'}{p^3\varepsilon^4} = 0$$

d'où encore :

$$(53) \quad \frac{h'(\theta) \varphi'(\theta)}{2 h'(\theta)} = \frac{p^2\varepsilon^4}{6} - h\varphi = 0$$

donc au gonflement maximum φ' est nul ;

De plus $\varphi' = 0$ est encore $\frac{d\varphi}{d\theta} = \frac{d\varphi}{dh} \cdot \frac{dh}{d\theta}$, comme $\frac{dh}{d\theta}$ ne peut s'annuler c'est que $\frac{d\varphi}{dh} = 0$ alors le plan tangent au cylindre est parallèle à l'axe h .

Dérivons à nouveau (53) en tenant compte du fait que $\varphi' = 0$, il reste :

$$\frac{h}{2} \varphi'' = -h'' \varphi$$

au le maximum de plasticité φ et φ'' passent par des extrema, comme h ne le peut pas (le dégagement des matières volatiles est monotone) c'est h' . Revenons à nos définitions :

$$h(\theta) = \frac{(T_1 + \theta) V(\theta)}{273}$$

$$h'(\theta) = \frac{T_1 V(\theta)}{273} + \frac{T_1 + \theta}{273} V'(\theta)$$

c'est donc $V'(\theta)$ qui a ce maximum, comme $V(\theta)$ et $v(\theta)$ sont proportionnels, nous nous trouvons au point d'inflexion de la courbe de thermobalance.

Résumons tout ceci en le :

Vingt-deuxième énoncé :

Le maximum de gonflement, le maximum de la courbe de plasticité sphérique le maximum de vitesse de départ de matières volatiles se font à la même température. A ce moment nous avons les 2 relations :

$$\varphi(\theta_m) \cdot \frac{T_1 + \theta_m}{273} V(\theta_m) = \frac{P^2 \varepsilon^4}{6}$$

$$g(\theta_m) = \frac{T_1 + \theta_m}{546 P} V(\theta_m)$$

On pourra comparer ces résultats à ce qu'écrit un des grands spécialistes de la Science du Charbon (46) :

" Très tôt on a reconnu que la courbe du dilatomètre est la combinaison de deux phénomènes, à savoir la plasticité et le départ des matières volatiles. Les températures auxquelles la vitesse de départ des matières volatiles et la plasticité passent par un maximum coïncident pratiquement avec la température du maximum de gonflement ".

G.- RELATION ENTRE LES COEFFICIENTS DES DEUX FONCTIONS DE DISTRIBUTION $u(\theta), v(\theta)$

Le vingt-deuxième énoncé vient donc de nous dire que :

$$\varphi'(\theta_m) = 0$$

or nous avons vu précédemment en se reportant au cas particulier de la formule (22) page 114 :

$$\varphi(\theta) = (1 - u - v)(1 - u)u^{-1}$$

$$(54) \quad u'(5 - 6u - 5v + u^2 + 3uv) + w'(u - u^2) = 0$$

où les fonctions ont leur valeur pour $\theta = \theta_m$

En rappelant les définitions de la page 95 :

$$v'(\theta_m) = \frac{v}{N_f}$$

$$v(\theta_m) = \frac{(uv)_I - 6c\theta_m/2}{N_f} = 1 - M_I$$

Pour la fonction $u(\theta)$ rappelons que dans l'étude des conditions de gonflement nous l'avons mise sous la forme :

$$u(\theta) = (1 - \beta) + (\alpha - 1) \frac{p\theta}{2}$$

$$(55) \quad u'(\theta) = (\alpha - 1) \frac{p}{2}$$

De ce fait (54) peut s'écrire :

$$\frac{N_f p}{4v} (\alpha - 1) = \frac{u^2 - u}{5M_I - 3u(1 + M_I) + u^2}$$

Comme u est inférieur à 1 nous pouvons remplacer le 2ème membre par le quotient calculé selon les puissances croissantes, en nous bornant au 2ème terme (on voit apparaître un développement en $u/5M_I$ qui converge très rapidement)

$$\frac{N_f p}{4v} (\alpha - 1) = -\frac{u}{5M_I} - \frac{(2M_I - 3)u^2}{25M_I^2}$$

où l'on remplace u par sa valeur (55) écrite en $\theta = \theta_m$ ce qui conduit à une relation du second degré en $\beta - 1$ qui résolue nous donne :

$$1 - \beta = \frac{-5M_I - (2M_I - 3)(\alpha - 1)p\theta_m + 5M_I \left[1 - \frac{N_f p}{4v} (\alpha - 1) \right]^{1/2}}{2(2M_I - 3)}$$

mais en réalité le radical peut se développer

$$(56) \quad 1 - \beta = -\frac{p\theta_m}{2}(\alpha - 1) - \frac{5M_I N_f p}{4v} (\alpha - 1) - \frac{5M_I}{16} (2M_I - 3) \left[\frac{N_f p}{4v} (\alpha - 1) \right]^2$$

donc $(1 - \beta)$ apparaît comme fonction d'un développement en $(\alpha - 1)$ où les coefficients sont fonctions de ceux de $v(\theta)$.

Vingt-troisième énoncé

La quantité de micelles fondues à un instant donné ne doit pas seulement être inférieure à la quantité de micelles non décomposées, mais il y a une relation entre le nombre de micelles fondues et celui de celles qui sont décomposées

Il s'en suit que si d'une manière ou d'une autre on influe la vitesse de décomposition on atteindra la fusibilité, et inversement on ne peut pas agir sur la plasticité sans toucher à la vitesse de décomposition.

N.B. -

En utilisant les formules (15bis) page 97, la relation (56) peut prendre la forme approchée :

$$(56bis) \quad 1 - \beta \approx - (p\theta_m + 5) \frac{\omega - 1}{2} + \frac{5}{4} (1 + 3p\theta_m) (\omega - 1)^2$$

Combinons les formules (55) et (56) pour obtenir une représentation de $u(\theta)$ valable au voisinage de θ_m

$$(56ter) \quad u(\theta) = (\omega - 1) p \frac{\theta - \theta_m}{2} - \frac{5M_I N_f p}{4v} (\omega - 1) - \frac{5M_I (2M_I - 3)}{16} \left[\frac{N_f p}{v} (\omega - 1) \right]^2$$

Si $\omega < 1$, on voit que $u(\theta)$ décroît au voisinage de θ_m , c'est le cas de l'arc (EF) de la figure (15) (page 119).

Si $\omega > 1$, alors c'est la conclusion inverse : nous sommes sur la partie ascendante de l'arc (CD), dans ce cas nous pouvons énoncer :

Vingt-quatrième énoncé

Si l'on se trouve dans le cas où la fraction de micelles fondues passe par un maximum, le maximum de plasticité est placé avant le maximum.

On arrive au même résultat par combinaison de (55) et (56bis), mais on déduit une autre condition :

$$(57) \quad u(\theta_m) = (\mathcal{D} - 1) \left[-\frac{5}{2} + \frac{5}{4} (1 + 3p\theta_m) (\mathcal{D} - 1) \right]$$

qui est essentiellement positif.

Si $\mathcal{D} - 1 < 0$, le crochet est négatif, le produit est effectivement positif.

Si $\mathcal{D} - 1 > 0$, le crochet doit être positif :

$$(58) \quad \mathcal{D} - 1 > \frac{2}{1 + 3p\theta_m}$$

D'autre part dans le cas du gonflement nous avons vu (page 144) qu'il faut que $1 - \mathcal{B} = -2\mathcal{S} > 0$. Dans le cas où $\mathcal{D} - 1 < 0$ (56bis) est vérifié, dans l'autre cas nous devons assurer l'inégalité :

$$(59) \quad \mathcal{D} - 1 < \frac{2(p\theta_m + 5)}{5(1 + 3p\theta_m)}$$

$\mathcal{D} - 1$ se trouve dans l'aire hachurée ce qui montre la rapide convergence du développement en $\mathcal{D} - 1$. (Figure 30)

Nous venons de montrer que $\mathcal{D} - 1$ positif avait certaines limites. Prenons le cas de $\mathcal{D} - 1$ négatif.

D'après sa définition (43) page 143 $\mathcal{D} - 1 = \frac{\mathcal{B}}{\mathcal{D}} + \frac{2\mathcal{B}}{\mathcal{D}^2} - 1$

Soit A sa valeur négative nous pouvons en déduire :

$$(1+A)\mathcal{D}^2 - \mathcal{B}\mathcal{D} - 2\mathcal{B} = 0$$

où $\mathcal{B}$ est positif, il doit lui correspondre une valeur et une seule de $\mathcal{D}$ positive, ce qui impose :

a)- existence de racines en $\mathcal{D}$

$$\mathcal{B}^2 + 8(1+A)\mathcal{B} > 0$$

ou

$$A < \frac{\mathcal{B}}{8} - 1$$

b)- une racine positive (et l'autre négative)

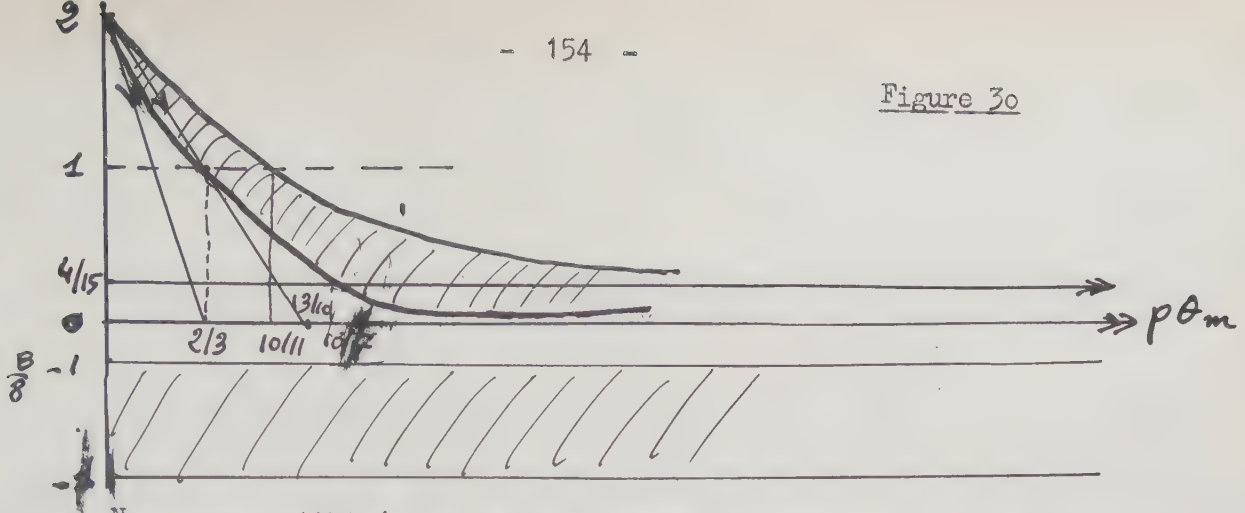
$$\frac{-2\mathcal{B}}{1+A} < 0$$

ou

$$A > -1$$

Quand $\mathcal{D} - 1$ est négatif, il est supérieur à -1 , mais il ne peut jamais être nul car doit être inférieur à $\frac{\mathcal{B}}{8} - 1$.

Figure 30



Nous avons utilisé dans ce qui précède l'expression du coefficient de plasticité sphérique :

$$\varphi(\theta) = (1-u-v)(1-u)u^{-\lambda}\varphi_0$$

Voyons le cas du coefficient de plasticité cylindrique :

$$\varphi(\theta) = (1-u-v)(1-u)u^{+\lambda}\varphi_0$$

En $\theta = \theta_m$ le premier a une dérivée nulle ; si C' est la valeur de la dérivée du second en ce point, on montrera facilement que (retrancher les 2 dérivées) :

$$C' = +2\lambda u' u^{\lambda-1} (1-u-v)(1-u)\varphi_0$$

Comme la formule du plastomètre Gieseler est :

$$\alpha_0(\theta) = \frac{\kappa \varepsilon^2}{\varphi(\theta)}$$

$$\alpha'_0(\theta_m) = -\kappa \varepsilon^2 C' \varphi^{-2}(\theta_m)$$

Reprenons le 24ème énoncé en nous plaçant dans le cas de l'arc (CD) :

$$u'(\theta_m) > 0$$

$$C' > 0$$

$$\alpha'_0(\theta_m) < 0$$

donc sur la partie descendante de la courbe du plastomètre Gieseler.

Pour l'arc (EF), conclusion inverse.

Vingt-cinquième énoncé

Le maximum de gonflement se trouve à une température inférieure à celle du maximum du plastomètre Gieseler dans le cas de charbons dans lesquels la proportion de micelles fondues décroît de façon monotone, et à une température supérieure dans l'autre cas.

Corolaire complétant le paradoxe du plastomètre :

Le maximum du plastomètre Gieseler est situé avant $u'(\theta) = 0$ dans le cas où il existe.

N.B. 1 :

En réalité $C' \neq 0$ donc on a pu parfois confondre les températures expérimentales des maxima du Gieseler et du Dilatomètre.

N.B. 2 :

De la figure 3o il découle que $\mathcal{D}-1$ n'est nul que pour $p\theta_m$ devenant infini. Et pour $\mathcal{D}-1$ négatif sa valeur supérieure est $\frac{p}{\delta}-1$.

De plus supposons que $\mathcal{D}-1$ puisse être effectivement nul : $u'(0)=0$ c'est-à-dire la limite commune aux deux cas (CD) et (EF) et par le 24ème énoncé il viendrait que le maximum de gonflement serait en T_1 ce qui est absurde. Deux inégalités, une absurdité, trois raisons pour croire qu'il n'y a pas de continuité entre les charbons correspondant aux 2 cas.

---oOo---

APPENDICE V - SIMPLIFICATION DE L'INEGALITE (45)

1°/- Borne supérieure de Φ

Nous avons vu (page 121) que Φ était arbitrairement choisi par le nombre 2α donné à priori aux valeurs extrêmes de la zone de plasticité. Mais malgré tout on ne peut lui donner n'importe quelle valeur.

L'expérience prouve que quand il y a gonflement il suit immédiatement la contraction apparente :

Figure A

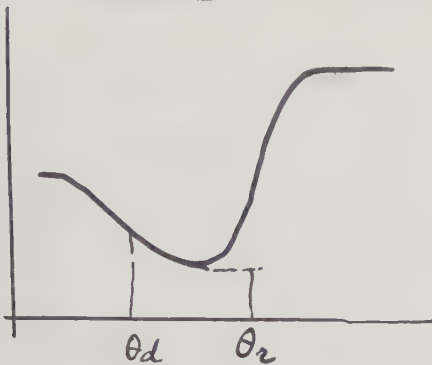
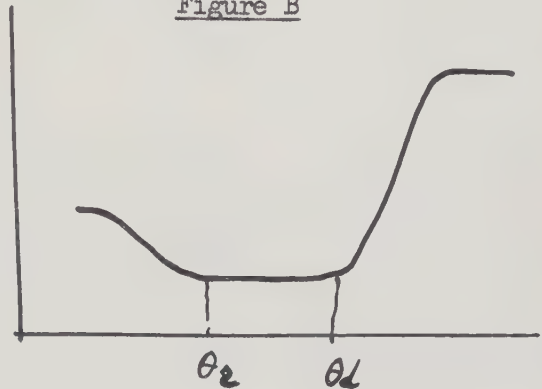


Figure B



c'est-à-dire que l'on se trouve toujours dans le cas de la figure A et jamais dans celui de la figure B.

Dès lors revenons à la formule (40) page 142 puisque $\theta_d \leq \theta_2$ c'est que :

$$\Phi \leq \varepsilon^2 B (1-B)^\lambda$$

la dérivée du second membre s'annule comme :

$$1-B-\lambda B$$

donc pour

$$B = \frac{1}{1+\lambda} = 0,286$$

dès lors

$$\Phi \leq 0,286 \cdot (0,714)^{2,5} \varepsilon^2$$

$$\Phi \leq 0,123 \varepsilon^2$$

2°/- Valeurs aux bornes de la fonction

$$y(B) = \left\{ \left[\frac{\Phi}{\varepsilon^2 (1-B)^\lambda B} \right]^{\frac{1}{\lambda+1}} - 1 \right\}^2 \frac{B}{(1-B)^\lambda}$$

D'abord il est évident que cette fonction définie dans l'intervalle $(0, 1)$ devient infinie $B \rightarrow 1$ (asymptote Figure C).

En développant le carré et en faisant le développement limité de $(1-B)^{\alpha}$ au premier ordre, il vient :

$$(a) \quad y(B) = \left(\frac{\Phi}{\varepsilon^2}\right)^{\frac{2}{\lambda+1}} B^{\frac{\lambda-1}{\lambda+1}} \left(1 + \frac{2\lambda+1}{\lambda+1} B\right) - 2 \left(\frac{\Phi}{\varepsilon^2}\right)^{\frac{1}{\lambda+1}} B^{\frac{\lambda}{\lambda+1}} \left(1 + \frac{\lambda^2+2\lambda}{\lambda+1} B\right) + B(1+\lambda B)$$

et pour $B \rightarrow 0$ on peut se limiter au terme de plus bas degré :

$$y(B) \sim \left(\frac{\Phi}{\varepsilon^2}\right)^{\frac{2}{\lambda+1}} B^{\frac{\lambda-1}{\lambda+1}}$$

c'est-à-dire que la courbe est assimilable au voisinage de zéro à la courbe de la fonction puissance, où l'exposant $\frac{\lambda-1}{\lambda+1}$ est inférieur à 1, donc la tangente est l'axe des ordonnées.

3°/- Variations de la fonction $y(B)$

Développons le carré

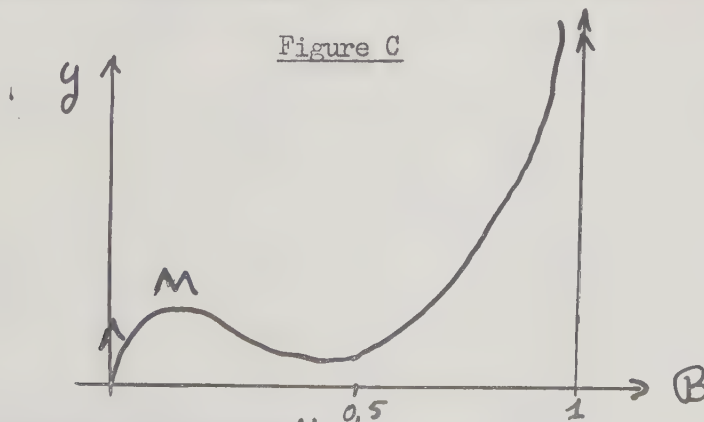
$$(b) \quad y(B) = \frac{\Phi^{\frac{2}{\lambda+1}} B^{\frac{\lambda-1}{\lambda+1}}}{\varepsilon^{\frac{4}{\lambda+1}} (1-B)^{\frac{2\lambda+1}{\lambda+1}}} - \frac{2 \Phi^{\frac{1}{\lambda+1}} B^{\frac{\lambda}{\lambda+1}}}{\varepsilon^{\frac{2}{\lambda+1}} (1-B)^{\frac{\lambda^2+2\lambda}{\lambda+1}}} + \frac{B}{(1-B)^{\lambda}}$$

on démontre aisément (calculer les dérivées) que les trois termes en valeur absolue sont monotones et croissants.

Lorsque B est voisin de zéro, c'est le premier terme (exposant le plus faible de B) qui impose sa variation : au voisinage de zéro $y(B)$ croît.

Lorsque B est voisin de l'unité, c'est encore le premier terme (exposant le plus faible en valeur algébrique de $1-B$) qui impose la croissance.

Au milieu de l'intervalle, c'est le second terme qui commande, d'où les variations :



4°/- Borne supérieure du maximum M

On peut faire le calcul de façon approchée de la façon suivante : reprenons le développement limité (a) en nous bornant aux 2 termes de plus bas degré :

$$y(B) \sim \left(\frac{\Phi}{\varepsilon^2}\right)^{\frac{2}{\lambda+1}} B^{\frac{\lambda-1}{\lambda+1}} - 2 \left(\frac{\Phi}{\varepsilon^2}\right)^{\frac{1}{\lambda+1}} B^{\frac{\lambda}{\lambda+1}}$$

dont la dérivée s'annule pour :

$$B = \left(\frac{\lambda-1}{2\lambda} \right)^{\lambda+1} \frac{Q}{\varepsilon^2}$$

et alors :

$$M \sim y \left[\left(\frac{\lambda-1}{2\lambda} \right)^{\lambda+1} \frac{Q}{\varepsilon^2} \right] \sim \frac{Q}{\varepsilon^2} \left[\left(\frac{\lambda-1}{2\lambda} \right)^{\lambda-1} - 2 \left(\frac{\lambda-1}{2\lambda} \right)^{\lambda} \right]$$

soit en remplaçant Q par sa borne supérieure

$$M < 0,123 \left[\left(\frac{2,5}{5} \right)^{1,5} - 2 \left(\frac{1,5}{5} \right)^{2,5} \right]$$

$$M < 0,0081$$

donc très faible.

5°/- Approximation de la fonction $y(B)$

D'après le développement (b), lorsque $B \rightarrow 1$ on peut dire que :

$$y(B) \sim \frac{Q^{\frac{2}{\lambda+1}}}{\varepsilon^{\frac{4}{\lambda+1}} (1-B)^{\frac{2\lambda+1}{\lambda+1}}} \approx \frac{0,572}{\varepsilon^{1,144} (1-B)^{2,95}}$$

c'est-à-dire que $y(B)$ peut être remplacée par

$$z(B) = \frac{a}{(1-B)^4}$$

pour choisir a imposons aux deux fonctions d'être égales au milieu de l'intervalle :

$$y(0,5) = z(0,5)$$

$$\left[2 \left(\frac{Q}{\varepsilon^4} \right)^{\frac{1}{\lambda+1}} - 1 \right]^2 2^{\lambda-1} = 2^4 a$$

dès lors :

$$a = \left[2 \left(\frac{Q}{\varepsilon^4} \right)^{\frac{1}{\lambda+1}} - 1 \right]^2 2^{\lambda-5} = 0,177 \left[2 \left(\frac{Q}{\varepsilon^4} \right)^{\frac{1}{\lambda+1}} - 1 \right]^2$$

et finalement :

$$z(B) = \frac{0,177 \left[2 \left(\frac{Q}{\varepsilon^4} \right)^{\frac{1}{\lambda+1}} - 1 \right]^2}{(1-B)^4}$$

en particulier au voisinage du maximum de y on trouvera $z = 0,0185$ donc au-dessus de la borne supérieure de M

Donc l'inégalité (45) de la page 144 devient :

$$\frac{P \varepsilon^4 (\varepsilon + \ell)}{3 \ell q_0} \geq 0,177 \left[2 \frac{Q^{\frac{1}{\lambda+1}}}{\varepsilon^{\frac{2}{\lambda+1}}} - 1 \right]^2 \frac{B + \psi_{\theta_m} \cdot \frac{P \theta_2}{2}}{(1-B)^4}$$

APPENDICE VI - PROPRIETES DU RESEAU DES QUADRIQUES DE PLASTICITE

$$2(Z - B) \frac{(1 - B)}{p\theta_2} = (1 - \frac{p\theta_m}{4}) + B(\frac{p\theta_m}{4} + 1,5) - 2\theta - 0,5\theta B$$

qui est la forme explicite de

$$Z = B + \psi_{\theta_m}(B, \theta) \frac{p\theta_2}{2}$$

qui s'ordonne en

$$2B^2 - 2BZ + p\frac{\theta_2}{2} \theta B - B(\frac{p^2\theta_m\theta_2}{4} + 1,5p\theta_2 + 2) + 2p\theta_2 \theta + 2Z + (\frac{p\theta_m}{4} - 1)p\theta_2 = 0$$

qui est donc un réseau de paramètres $p\theta_2$ et $p^2\theta_2\theta_m$

1°/- Condition d'existence du point double

Le discriminant de la quadrique est :

$$\Delta = \begin{vmatrix} 2 & \frac{p\theta_2}{4} & -1 & \frac{p^2\theta_m\theta_2}{8} - \frac{3}{4}p\theta_2 - 1 \\ \frac{p\theta_2}{4} & 0 & 0 & p\theta_2 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \\ -\frac{p^2\theta_m\theta_2}{8} - \frac{3}{4}p\theta_2 - 1 & p\theta_2 & 1 & (\frac{p\theta_m}{4} - 1)p\theta_2 \end{vmatrix}$$

écrire qu'il est nul revient à écrire que

$$\Delta = \frac{25}{16} p^2\theta_2^2 = 0$$

La quadrique n'est du type cône (ou un système de plans) que dans le cas tout à fait exceptionnel ou toutes les chaînes aliphatiques sont détruites à une même température.

2°/- Eléments à l'infini :

Le discriminant du cône asymptotique est nul :

$$\delta = \begin{vmatrix} 2 & \frac{p\theta_2}{4} & -1 \\ \frac{p\theta_2}{4} & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{vmatrix} = 0$$

donc ce cône asymptotique est décomposé en 2 plans qui sont :

$$B = 0$$

$$2B + p\frac{\theta_2}{2} \theta - 2Z = 0$$

Les éléments à l'infini de la quadrique sont alors 2 droites réelles, leur intersection a pour coordonnées homogènes $(0, 1, \frac{p\theta_2}{4}, 0)$ la dérivée par rapport à la variable d'homogénéisation T est :

$$- B \left(p^2 \frac{\theta_2 \theta_m}{4} + \frac{3}{2} p \theta_2 + 2 \right) + 2 p \theta_2 \varpi + 2 z + 2 p \theta_2 \left(\frac{p \theta_m}{4} - 1 \right) T$$

qui ne s'annule pas au point d'intersection qui de ce fait est alors point ordinaire de la surface : notre quadrique est du type II.

3°/- Décomposition en carrés :

Selon le processus classique on arrive à

$$4 \left[B + \frac{p \theta_2}{8} \varpi - \frac{z}{2} - p^2 \frac{\theta_m \theta_2}{16} - \frac{3}{8} p \theta_2 - \frac{1}{2} \right]^2 - \left[2 - \frac{p \theta_2}{4} \varpi + p^2 \frac{\theta_m \theta_2}{8} + \frac{3}{4} p \theta_2 - 1 \right]^2 + 5 p \theta_2 (\varpi - 1) = 0$$

La quadrique proposée est ce cher parabolôïde hyperbolique de plans directeurs :

$$\begin{cases} B = 1 \\ B + \frac{p \theta_2}{4} \varpi - 2 - p^2 \frac{\theta_m \theta_2}{8} - \frac{3}{4} p \theta_2 = 0 \end{cases}$$

N.B. : Cette quadrique ne se décompose en 2 plans que dans le cas où toutes les chaînes aliphatiques se détruisent simultanément.

4°/- Plans polaires

Le plan polaire du point (x_0, y_0, z_0) est :

$$B (2x_0 - z_0 + \frac{p \theta_2}{4} y_0) + \varpi x_0 \frac{p \theta_2}{4} - 2x_0 - x_0 \left(\frac{p^2 \theta_m \theta_2}{8} + \frac{3}{4} p \theta_2 + 1 \right) + p \theta_2 y_0 + z_0 + \left(\frac{p \theta_m}{4} - 1 \right) \frac{p \theta_2}{4} = 0$$

Si nous choisissons $x_0 = 2$ nous obtenons un faisceau linéaire (paramètre θ_2) de plans qui ont pour droite commune :

$$\begin{cases} \frac{B y_0}{4} + \frac{\varpi}{2} - \frac{5}{2} + y_0 = 0 \\ B(4 - z_0) - 2z + 1 + z_0 = 0 \end{cases}$$

S'il s'agit des plans polaires du point

$$x_0 = 2 \quad y_0 = 0 \quad z_0 = 4$$

les équations de cette droite se réduisent à :

$$\begin{cases} \varpi = 5 \\ z = 5/2 \end{cases}$$

Quels que soient les charbons, les plans polaires du point $(2, 0, 4)$ par rapport au réseau de quadriques pivotent autour de la droite parallèle à l'axe $(0, B)$

5°/- Centre

L'on sait que l'on obtient les équations du centre en résolvant le système linéaire homogène en $(B, \varnothing, Z, T)$ obtenu en annulant les 4 dérivées partielles premières, soit ici :

$$f'_B = 4B - 2Z + p\frac{\theta_2}{2} \varnothing - \left(p^2 \frac{\theta_m \theta_2}{4} + \frac{3}{2} p\theta_2 + 2\right) T = 0$$

$$f'_\varnothing = p\frac{\theta_2}{2} B + 2p\theta_2 T = 0$$

$$f'_Z = -2B + 2T = 0$$

$$f'_T = -\left(p^2 \frac{\theta_m \theta_2}{4} + \frac{3}{2} p\theta_2 + 2\right) B + 2p\theta_2 \varnothing + 2Z + 2\left(p\frac{\theta_m}{4} - 1\right) p\theta_2 T = 0$$

Le déterminant du système est $2^4 \Delta = 25 p \theta_2^2$ qui n'est heureusement pas nul car nous aurions un PH à centre à distance finie. Nous n'avons donc que la solution banale des quatre variables nulles.

Dès lors cherchons le point de l'infini qui est centre, soit $T = 0$, la 4ème équation n'est plus à considérer, la 2ème et la 3ème imposent simultanément $B = 0$ et la 1ère se réduit à :

$$Z = p\frac{\theta_2}{4} \varnothing$$

La paraboloïde hyperbolique de plasticité a pour centre le point de l'infini ayant pour coordonnée homogène $(0, 1, p\frac{\theta_2}{4}, 0)$ c'est-à-dire le point à l'infini de la direction asymptotique double.

6°/- Plan diamétral

Le plan diamétral conjugué de la direction (a, b, c) a pour équation :

$$(4a + p\frac{\theta_2}{2} b - 2c) B + p\frac{\theta_2}{2} a \varnothing - 2aZ - p^2 \frac{\theta_m \theta_2}{4} a + p\theta_2 \left(\frac{3}{2} a + 2b\right) + 2(a+c) = 0$$

c'est-à-dire qu'il est bien parallèle à la direction asymptotique double, mais on peut remarquer qu'il devient indépendant des paramètres θ_s, θ_m du réseau pour la direction $(0, 0, c)$

Les paraboloïdes hyperboliques de plasticité de tous les charbons ont en commun le plan diamétral $B=1$ conjugué de la direction OZ

7°/- Diamètre

Le diamètre conjugué de la direction du plan $U.V.W$ a pour équations :

$$p\frac{\theta_2}{2} \frac{B}{2V} = -\frac{2B}{W} = \frac{4B - 2Z + p\frac{\theta_2}{2} \varnothing - \left(p^2 \frac{\theta_m \theta_2}{4} + \frac{3}{2} p\theta_2 + 2\right) T}{U}$$

On trouve bien qu'il est parallèle à la direction asymptotique double, et de plus lorsque la température du maximum de départ de matières volatiles varie ce diamètre se déplace parallèlement à lui-même dans le plan YOZ et proportionnellement à θ_m .

8°/- Direction principales -

Pour les chercher nous sommes amenés à résoudre la fameuse "équation en λ " chère aux Taupins, soit ici :

$$\begin{vmatrix} 2-\lambda & \frac{p\theta_2}{4} & -1 \\ \frac{p\theta_2}{4} & -\lambda & 0 \\ -1 & 0 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

Ses racines sont :

$$\begin{cases} 1 + \sqrt{2 + \frac{p^2\theta_2^2}{16}} \\ 0 \\ 1 - \sqrt{2 + \frac{p^2\theta_2^2}{16}} \end{cases}$$

Avec l'approximation à laquelle nous sommes maintenant habitués on trouve que les 3 racines sont :

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 0 \\ \lambda_2 &= 1 + \sqrt{2} + \sqrt{2} \frac{p^2\theta_2^2}{64} \\ \lambda_3 &= 1 - \sqrt{2} - \sqrt{2} \frac{p^2\theta_2^2}{64} \end{aligned}$$

soit au second ordre près $1 \pm \sqrt{2}$, les racines de l'équation en λ sont les mêmes au second ordre près quelque soit le charbon.

Les racines de l'équation en λ conduisent aux trois directives principales :

$$\begin{cases} a_1 = 0 \\ b_1 = 1 \\ c_1 = \frac{p\theta_2}{4} \end{cases} \quad \begin{cases} a_2 = 1 \\ b_2 = \frac{p\theta_2}{4 + \sqrt{32 + p^2\theta_2^2}} \\ c_2 = \frac{-4}{4 + \sqrt{32 + p^2\theta_2^2}} \end{cases} \quad \begin{cases} a_3 = 1 \\ b_3 = \frac{p\theta_2}{4 - \sqrt{32 + p^2\theta_2^2}} \\ c_3 = \frac{-4}{4 - \sqrt{32 + p^2\theta_2^2}} \end{cases}$$

où la première est évidemment la direction asymptotique double et les deux dernières sont perpendiculaires ($a_2a_3 + b_2b_3 + c_2c_3 = 0$). Il est intéressant de noter que les directions principales sont indépendantes de la température θ_m .

Selon la méthode classique on trouvera l'équation réduite :

$$(4 + \sqrt{32 + p^2\theta_2^2})X^2 + (4 - \sqrt{32 + p^2\theta_2^2})Y^2 + 10p\theta_2 Z = 0$$

et les paramètres des paraboles principales :

$$\frac{5p\theta_2}{4 + \sqrt{32 + p^2\theta_2^2}} \quad \frac{5p\theta_2}{4 - \sqrt{32 + p^2\theta_2^2}}$$

la grandeur du PH est encore indépendante de θ_m .

9°/- Sections planes -

Quatre sections présentent de l'intérêt :

- a)- par $B=0$, en plus de la droite de l'infini du plan directeur correspondant nous avons la droite :

$$p\theta_2 \varnothing + z + \left(\frac{p\theta_m}{4} - 1 \right) \frac{p\theta_2}{2} = 0$$

- b)- par $B=1$, qui est un des plans directeurs nous avons à distance finie :
 $\varnothing = 1$

en conséquence quelque soit le charbon, à $B=1$ correspond toujours $\varnothing = 1$

- c)- par $\varnothing = 0$, c'est hyperbole :

$$2B^2 - 2Bz - B \left(p^2 \frac{\theta_m \theta_2}{4} + \frac{3}{2} p\theta_2 + z \right) + 2z + \left(\frac{p\theta_m}{4} - 1 \right) p\theta_2 = 0$$

d'asymptotes :

$$\begin{cases} B=1 \\ B=z + p^2 \frac{\theta_m \theta_2}{8} + \frac{3}{4} p\theta_2 \end{cases}$$

- d)- par $\varnothing = 1$ nous avons les 2 droites :

$$B=1$$

$$B=z + p^2 \frac{\theta_m \theta_2}{8} + \frac{p\theta_2}{2}$$

10°/- Génératrices -

Il existe sur cette surface deux familles de génératrices (à déduire de la décomposition en carrés) l'une parallèle au plan directeur $B=1$

$$\begin{cases} B-1-\frac{1}{2s}=0 \\ B + p\theta_2 \left(\frac{1}{4} + \frac{s}{2} \right) \varnothing - z + p\theta_2 \left(\frac{p\theta_m}{8} + \frac{3}{4} + \frac{s}{2} \right) = 0 \end{cases}$$

l'autre parallèle au second plan directeur :

$$\begin{cases} B + \frac{s}{2} \sigma p\theta_2 \varnothing - 1 - \frac{s}{2} p\theta_2 \sigma = 0 \\ B + p\theta_2 \varnothing - z - p\theta_2 \left(\frac{p\theta_m}{8} + \frac{3}{4} \right) - \frac{1}{2\sigma} = 0 \end{cases}$$

En étudiant l'intersection de 2 génératrices de familles distinctes on obtient les équations paramétriques du réseau des quadriques de plasticité :

$$\begin{cases} B = 1 + 2s \\ \varnothing = 1 - \frac{1}{5s\sigma - p\theta_2} \\ z = 1 - \frac{p\theta_2}{2} \left(1 + \frac{p\theta_m}{4} \right) + \frac{10\sigma - 10s - 1}{20s\sigma} \end{cases}$$

